PRACE CENTRALNEGO LABORATORJUM CUKROWNICZEGO W LATACH 1932—1933

TRAVAUX DU LABORATOIRE CENTRAL DE L'INDUSTRIE SUCRIÈRE POLONAISE EN 1932—1933

Podał
Prof. KAZIMIERZ SMOLEŃSKI



WARSZAWA
NAKŁADEM INSTYTUTU PRZEMYSŁU CUKROWNICZEGO W POLSCE
1934

Prace Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego w latach 1932—1933.

PRACE CENTRALNEGO LABORATORJUM CUKROWNICZEGO W LATACH 1932—1933

TRAVAUX DU LABORATOIRE CENTRAL DE L'INDUSTRIE SUCRIÈRE POLONAISE EN 1932—1933

Podał
Prof. KAZIMIERZ SMOLEŃSKI





WARSZAWA
NAKŁADEM INSTYTUTU PRZEMYSŁU CUKROWNICZEGO W POLSCE
1934



DRUKARNIA TECHNICZNA, SP. AKC., Warszawa, Czackiego 3/5, tel.: 614-67 i 277-98.

Przedmowa.

W chwili ukazania się drukiem niniejszego tomu „Prac C. L. C." cukrownictwo polskie przeżywa, w dalszym ciągu, ostry kryzys, spotęgowany przez dalsze obniżenie ceny cukru na rynku wewnętrznym. Produkcja, z powodu znacznego ograniczenia eksportu zagranicę i zmniejszenia się konsumcji wewnętrznej, kurczy się coraz bardziej; kampanja trwa 4 — 5 tygodni. Nie widać wyjścia z zaczarowanego koła kryzysu. Tendencja oszczędnościowa potęguje się. Większe inwestycje na cele techniczne, z konieczności, ustają. Myślę jednak, że nawet w tej niezwykle ciężkiej sytuacji technicy przemysłu cukrowniczego nie powinni opuszczać rąk, lecz — z ołówkiem w ręku — szukać dalszych, choćby drobnych, ulepszeń fabrykacji, w dążeniu do obniżenia kosztów produkcji, w myśl naczelnej zasady technologicznej: „najmniejszego zużycia materji, energji i czasu na jednostkę produktu". Uzyskanie największej wydajności cukru z buraka i najmniejsze zużycie materjałów pomocniczych — to droga, prowadząca do wskazanego celu.

Na dalszą zaś metę ratunkiem buraczanego przemysłu cukrowniczego wobec konkurencji cukru z trzciny, może być wyhodowanie nowych odmian buraka cukrowego, które — bez obniżenia dzisiejszej wysokiej cukrowości i jakości soku buraczanego — dałyby znaczne zwiększenie plonu. Jest to, zdaniem mojem, centralne zagadnienie przemysłu cukrowniczego na najbliższe lata. Sprawa ta interesuje dziś głęboko cukrowników i rolników w całej Europie, czego wyrazem jest, między innemi, zorganizowanie „Międzynarodowego Instytutu do badań nad burakiem cukrowym" („I. I. R. C."). Polska posiada dostateczną liczbę tęgich głów w dziedzinie genetyki, fizjologji i uprawy buraka, a nie mniej w dziedzinie hodowli nasion buraczanych. Gdybyśmy potrafili pokonać tak silnie w naszych duszach tkwiącą niechęć do pracy zespołowej i zdobyli się w tej sprawie na to, ażeby „zestrzelić myśli w jedno ognisko, i w jedno ognisko duchy", kto wie, czy nie bylibyśmy przodownikami w rozwiązaniu tego zagadnienia, tego fragmentu wszechludzkiego „wyścigu pracy".

C. L. C., pomimo uszczuplenia środków materjalnych, w dalszym ciągu stara się, przy życzliwej pomocy ogółu cukrowników polskich, utrzymać polską myśl naukową w zakresie chemji i technologji cukrowniczej na poziomie Europejskim. Odpędzam od siebie myśl, że z powodów oszczędnościowych praca nasza miałaby być zahamowana, że od rozpędu wziętego w poprzednich latach, musielibyśmy przejść do „deptania na miejscu". Odpędzam od siebie tę obawę i jestem zdecydowany wytrwać na stanowisku. Kto wie, czy nie jesteśmy jakby w czwartym roku Wielkiej Wojny i czy zwycięstwo nie jest bliskie. Przetrwajmy!

Panu inż. W. Reicherowi dziękuję serdecznie za pomoc, okazaną w redagowaniu i drukowaniu niniejszych „Prac".

Prof. K. Smoleński.

Warszawa, Luty 1934 r.

Sprawozdanie z działalności Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego w latach 1932-1933.

Compte rendu de l'activité du Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise en 1932-1933.

I. Personel.

Personel C. L. C. pozostał bez zmiany i składał się: z Kierownika: profesora Kazimierza Smoleńskiego, Zastępcy: inżyniera Jerzego Zaleskiego i z Asystentów: Inż. M. Werkenthin, Inż. W. Reichera, Inż. W. Jurewicza, Inż. T. Pietrzykowskiego, Inż. A. Młynarskiego oraz laboranta K. Roszczyka.

Podział funkcyj był następujący:

P. inż. W. Reicher prowadzi ogólny dział analityczny, praca ta pochłania całkowicie jego czas. P. inż. W. Jurewicz prowadzi wyłącznie dział oczyszczania wód ściekowych. P. inż. J. Zaleski, oprócz obowiązków zastępcy kierownika, od 1.X 1932 r. — jako rzeczoznawca zaprzysiężony w dziedzinie analitycznego badania produktów cukrowniczych, przy Izbie Przemysłowo-Handlowej w Warszawie, — główną część swego czasu oddaje analizom cukrów surowych (w ciągu roku około 1500 analiz); wobec konieczności terminowego wykonywania tych analiz pomaga p. Zaleskiemu w tej robocie p. inż. A. Młynarski, zużywając na to znaczną część swego czasu. W takim stanie rzeczy do prac badawczych i technologicznych Kierownik C. L. C. ma do pomocy stałej dwóch asystentów: p. inż. M. Werkenthin i p. inż. T. Pietrzykowskiego.

II. Lokal.

Lokal w dalszym ciągu pozostał ten sam, składający się z jednej większej sali i z pięciu mniejszych pokojów. Wobec stale zwiększającego się zakresu prac C. L. C., lokal ten jest już stanowczo zbyt szczupły, co przeszkadza w należytem wykonywaniu wielu prac i zmusza do korzystania z pomieszczeń Zakładu Technologji Węglowodanów na Politechnice Warszawskiej.

III. Doświadczalna cukrownia w Politechnice.

Cukrownia ta została z największym wysiłkiem, przy niewielkiej pomocy ze strony przemysłu cukrowniczego, doprowadzona w roku 1932

do ukończenia i wypróbowania. W roku 1932/33 zostały dodatkowo zainstalowane: warnik wraz z krystalizatorem i wirówką oraz stacja do oczyszczania (np. węglem aktywowanym) klarówek, ew. ulepów rafinerskich. C. L. C. korzystało z cukrowni doświadczalnej w okresie sprawozdawczym w obszernych badaniach nad różnemi sposobami wykonywania defekacji.

IV. Prace badawcze.

Prace te podzielić można na 3 kategorje:

a) prace kampanijne, wykonywane na warsztacie fabrycznym; z powodu coraz to krótszych kampanij zakres tych prac stopniowo musi się zmniejszać;

b) prace pozakampanijne, będące częściowo wykańczaniem badań kampanijnych;

c) prace ściśle naukowe, wykonywane przez dyplomantów i doktorantów na Politechnice.

W okresie sprawozdawczym wykonano następujące badania:

1) *Studja nad różnemi sposobami wykonania defekacji.* Studjom tym, ze względu na dużą wagę jaką im przypisujemy, poświęciliśmy główne swe wysiłki. W czasie kampanji 1932/33 r. w cukrowni Szamotuły przeprowadziliśmy obszerne 7-mio tygodniowe badania, w których przyjęli udział: p. inż. M. Werkenthin i adjunkt Pol. Lwow., p. inż. dr. St. Moliński, oraz przy wykonywaniu analiz w C. L. C. pp. inż.: J. Zaleski, A. Młynarski i T. Pietrzykowski. W okresie pokampanijnym od 15.I 1933 r. do 25.III 1933 r. prowadziliśmy studja laboratoryjno-techniczne na Politechnice, korzystając z urządzeń cukrowni doświadczalnej. W badaniach tych przyjął udział liczny szereg współpracowników, a między niemi: p. inż. M. Werkenthin, b. adj. Pol. Lwow. p. inż. St. Ziemiński, p. inż. M. Molicki, p. inż. R. Krzętowski, p. inż. W. Kozłowski i wielu innych. Głównym wynikiem tych wszystkich badań było ostateczne przekonanie się o dużych zaletach, jakie posiada t. zw. *defekacja wstępna*, znacznie przyspieszająca szybkość cedzenia i dająca lepiej oczyszczone soki. Przekonano się też, że duże zalety posiada prawidłowo wykonana defekacja sucha. Wyniki tych badań podane były do wiadomości pp. cukrowników w odczytach i ogłoszone drukiem w Gazecie Cukrowniczej.

2) Drugim tematem, któremu poświęcono dużo pracy, przy współudziale p. niż. J. Zaleskiego, p. inż. T. Pietrzykowskiego i wielu innych, były dalsze *studja nad wartością przerobową buraków, wysokocukrowych i wysokoplennych.* Studja te, rozpoczęte w roku 1931/32, mają objąć trzy lata. Z dotychczasowych badań — których wyniki podane zostały do wiadomości publicznej w odczytach, wygłoszonych: na posiedzeniach cukrowników w Warszawie i w Poznaniu oraz na Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie, a także na Zjeździe Lekarzy i Przyrodników w Poznaniu, — wypada, że buraki wysokocukrowe posiadają dla cukrownika wartość o około 20 — 25% wyższą, aniżeli buraki wysokoplenne. Praca ta będzie ogłoszona drukiem w roku 1934.

3) *Odbarwianie klarówek hydrosulfitem.* Temat ten, opracowany przez p. inż. J. Zaleskiego, uwydatnił bardzo znaczną siłę odbarwiającą hydrosulfitów, zastosowanych nawet w b. małych ilościach. Wyniki zostały podane w odczycie na posiedzeniu Dyrektorów Cukrowni.

4) *Oczyszczanie klarówek wapnem i gazem saturacyjnym.* (Praca dypl. inż. J. Wołka). Wyniki tej pracy posiadają duże praktyczne znaczenie,

dało się bowiem udowodnić, że traktowanie klarówek jednym procentem wapna na wagę mączki daje wysoki efekt odbarwienia i usunięcia koloidów. Wyniki podano do wiadomości w odczycie na posiedzeniu Dyrektorów Cukrowni.

5) *Studja w zakresie zastosowania konduktometrji do potrzeb przemysłu cukrowniczego*, prowadzone przeważnie przez p. inż. T. Pietrzykowskiego, objęły w okresie sprawozdawczym następujące tematy: a) konstrukcję polskiego przyrządu konduktometrycznego do oznaczania popiołu w produktach cukrowniczych, b) zastosowanie konduktometrji do selekcji buraków, w celu oznaczenia czystości soku buraczanego (prace te wykonano w Antoninach, w Wielkopolsko-Sandomierskiej Hodowli Nasion), c) zastosowanie konduktometrji do oceny czystości soku dyfuzyjnego i d) zależność między przewodnictwem i alkalicznością soku saturacyjnego. Wykonano szereg pomiarów w cukrowniach, oraz doświadczeń naukowych, okazano pomoc p. St. Śliwińskiemu przy kalibrowaniu samoczynnego przyrządu fabrycznego do wskazywania alkaliczności soku. Wyniki tych badań zostały częściowo ogłoszone drukiem w artykułach w Gazecie Cukrowniczej oraz podane w odczycie.

6) *Szybkość krystalizacji sacharozy.* (Praca dypl. stud. A. Żelaznego). W tej doniosłej dla cukrownictwa sprawie osiągnięto znaczne postępy przez opracowanie łatwej do wykonania i szybkiej metody oraz przez liczne pomiary szybkości krystalizacji roztworów sacharozy, zarówno czystych, jako też o współczynniku czystości 95 i 80, w zależności od wysokości współczynnika przesycenia; ustalono wzór teoretyczny tej zależności.

7) *Dalsze studja nad węglami aktywowanemi* (praca dypl. p. St. Otowskiego) ustaliły możność korzystania ze wzoru Freundlich'a na wielkość adsorbcji w zastosowaniu do węgli aktywowanych, używanych w praktyce przy odbarwianiu klarówek.

8) *Wpływ sacharozy na pH roztworów alkalicznych* (praca doktorska p. inż. W. Kozłowskiego); obniżenie *pH* przez obecność sacharozy sprowadza się do wpływu sacharozy, jako kwasu o stałej dysocjacji około 10^{-13}.

9) *Dalsze badania nad związkami pektynowymi* (praca dypl. p. inż. A. Złotnika); dotyczy budowy kwasu d-galakturonowego.

V. Dział oczyszczania wód ściekowych.

Dział ten, prowadzony przez p. inż. W. Jurewicza, cieszy się w dalszym ciągu powodzeniem praktycznem. W okresie sprawozdawczym udzielono, po zbadaniu spraw na miejscu, ekspertyz i porad 7-miu cukrowniom. Opracowano szczegółowe projekty dla 2-ch cukrowni. Ułożono, wspólnie z p. Prezesem L. Nowakowskim i Dr. H. Licińskim, memorjał do Min. Spraw. Wewn; Kierownik C. L. C. wspólnie z p. Prezesem L. Nowakowskim przyjmował udział w posiedzeniach Międzywojewódzkiego Komitetu do ochrony Rzek przed zanieczyszczeniami. Urządzono pracownię biologiczną i bakterjologiczną. P. inż. W. Jurewicz wygłosił odczyt na Zjeździe Cukrowników w Poznaniu i ogłosił drukiem kilka artykułów.

VI. Dział analityczny.

W dziale tym, prowadzonym przez p. inż. W. Reichera, pomimo pewnego spadku ogólnej liczby wykonywanych analiz w związku z kryzysem, wykonano ogółem 300 analiz (ca. 2000 oznaczeń). Liczba analiz,

wykonywanych dla cukrowni, zmniejszyła się nieznacznie, a w pewnych kategorjach (węgle kamienne, wody czyste) nawet wzrosła. Z ciekawszych analiz warto przytoczyć: a) analizy *koksów* do pieców wapiennych z oznaczeniem ich szybkości spalania, b) liczne oznaczenia wytrzymałości *worków lnianych*, nadsyłanych przez Związki Cukrownicze oraz zainteresowane firmy, c) analizy szeregu próbek *miodów*, nadesłanych przez Warszawski Związek, w celu wykrycia domieszki sacharozy (nie wykryto), d) badania dotyczące *korozji* rurek stalowych z II-go działu wyparki oraz korozji rury na komunikacji ssącej przed pompą zasilającą, e) *analizy wody* z rzek i studzien kilku cukrowni poznańskich (wykryto większą zawartość chlorku sodowego i gipsu) f) ocena włoskiego *węgla aktywowanego* Anticromos i czeskiego węgla Superior-Norit (J. Zaleski) g) analiza różnych *osadów* z kotłów parowych i komunikacyj, h) analiza *farby* ochronnej do kotłów parowych.

We wszystkich tych sprawach cukrownie, lub zainteresowane instytucje, oprócz wyników analizy, otrzymały ekspertyzę i odpowiednią poradę. Udzielono S. H. C. porad w sprawie urządzenia laboratorjum do badania *pastylek sacharynowych.*

VII. Analizy cukrów surowych.

Analizy te wykonywane są przez p. inż. J. Zaleskiego przy pomocy p. inż. A. Młynarskiego, na zlecenie Banku Cukrownictwa w Poznaniu, po niskiej cenie 11 złotych za sztukę. Wykonano ogółem około 1500 analiz. Godnym odnotowania jest fakt, że wyniki pierwszej partji analiz w październiku roku zeszłego, wykazały znaczną różnicę między analizami naszemi i chemików gdańskich, występujących ze strony nabywcy: rendement według naszych oznaczeń było o około 1% wyższe. Po wyjaśnieniu sprawy przez p. inż. J. Zaleskiego na miejscu w Gdańsku i po zajęciu przez nas w tej sprawie zdecydowanego stanowiska wskazana różnica w wynikach analiz, według posiadanych przez nas wiadomości, nie powtórzyła się. Zestawienie wyników naszych analiz cukrów surowych, daje jasny obraz ich wartości; warto zaznaczyć, że wśród około 1500 próbek było zaledwie kilka kwaśnych i zawierających inwert.

VIII. Współpraca z cukrowniami, instytucjami cukrowniczemi i innemi.

Wspólnie z Międzyzwiązkową Komisją Rzeczoznawców ustalono nowe *typy* (wzorce) *cukrów białych.* Przygotowano i rozesłano cukrowniom odpowiednie wzorce, a dla znacznej części cukrowni przygotowano i rozesłano (po niskiej cenie) sita i pryzmaty do badania cukru. Dorocznym zwyczajem urządzono, prowadzone przez p. inż. J. Zaleskiego, *Kursy dla chemików kampanijnych.* Na zlecenie Związków Cukrowniczych wykonano liczne badania *worków lnianych.* Na zlecenie Związku Warszawskiego wykonano badania *miodów.* Udzielono S. H. C. porad i wskazówek do zorganizowania laboratorjum do badania *sacharyny.* Kierownik C. L. C. bierze nadal udział w Delegacji Nasiennej. Opracowano, na życzenie Warszawskiego Związku, memorjał skierowany do Min. Skarbu w sprawie *skażania cukru.* Opracowano memorjał dla Min. Spraw Wewn. w sprawie oczyszczania *wód ściekowych.* Poza tem, jak zwykle, udzielono cukrowniom i instytucjom cukrowniczym licznych porad w różnych sprawach technicznych.

IX. Stosunki z zagranicą.

Kierownik C. L. C. oraz p. inż. M. Werkenthin przyjęli udział w VIII Międzynarodowym Zjeździe Komisji dla Ujednostajnienia Analitycznych Metod Cukrowniczych; sprawozdanie z tego Zjazdu Kierownik złożył na posiedzeniu Koła Techników-Cukrowników, oraz w artykule drukowanym w Gazecie Cukrowniczej. Zjazd ten raz jeszcze dał Kierownikowi możność bezpośredniego zetknięcia się i wejścia w bliższe stosunki z czołowymi przedstawicielami chemji i techniki cukrowniczej w innych krajach. Stosunki te są nadal podtrzymywane przez stałą ożywioną wymianę myśli między C. L. C. i przedstawicielami nauki cukrowniczej w innych krajach. Ta wzajemna wymiana myśli i usług, szczególnie rozwinęła się w stosunkach z przedstawicielami *Czeskiego Instytutu Cukrowniczego*. Bliższe stosunki łączą nas też z przedstawicielami przemysłu cukrowniczego: francuskiego, belgijskiego, holenderskiego, angielskiego, włoskiego i Stanów Zjednoczonych. Przygotowujemy się obecnie do wzięcia udziału w III Międzynarodowym Zjeździe Chemji i Technologji Przemysłów Rolnych (Paryż 1934 r.) i IX Zjeździe Międzynarodowym Komisji dla Ujednostajnienia Analitycznych Metod Cukrowniczych (Londyn 1935 r.). Kierownik C. L. C. bierze też udział w pracach Międzynarodowego Instytutu dla Ulepszenia Hodowli Buraka w Belgji. Kierownik C. L. C. zapisał się na członka francuskiego Association des Chimistes de Sucrerie et Distillerie i uzyskał zgodę na umieszczanie prac C. L. C. w kilku czasopismach cukrowniczych zagranicznych: francuskich, angielskich i belgijskich.

X. Odczyty.

Kierownik i personel C. L. C. wygłosili w okresie sprawozdawczym następujące odczyty na posiedzeniu Koła Techników-Cukrowników, w Warszawie: 1) Sprawozdanie z VIII Międzynarodowego Zjazdu Komisji dla Ujednostajnienia Analitycznych Metod Cukrowniczych, 2) Sposób T-wa Mutosel, 3) Konduktometryczne oznaczanie alkaliczności soków saturacyjnych, 4) Studja nad różnemi sposobami wykonywania defekacji, 5) Oczyszczanie klarówek wapnem i gazem saturacyjnym, 6) odbarwianie klarówek hydrosulfitem.

Na Zjeździe Cukrowników w Poznaniu: 1) Wartość przerobowa różnych odmian buraków cukrowych, 2) Wody brudne i ściekowe w cukrowniach.

Na Zjeździe Lekarzy i Przyrodników w Poznaniu: 1) Skład chemiczny buraków wysokocukrowych i wysokoplennych, 2) Chemja związków pektynowych.

Na Zjazd Chemików Polskich we Lwowie zgłoszono kilka odczytów, które z powodu choroby Kierownika nie doszły do skutku.

XI. Ogłoszone drukiem artykuły.

1. Prof. K. Smoleński i inż. Wł. Żero — Ocena kilku gatunków węgli aktywowanych.
2. Prof. K. Smoleński — Studja nad różnemi sposobami wykonania defekacji.
3. Prof. K. Smoleński — Sposób T-wa Mutosel oczyszczania soków.
4. Prof. K. Smoleński — Współczynnik czystości a zawartość popiołu w sokach i produktach cukrowniczych.

5. Prof. K. Smoleński i inż. J. Zaleski — Polskie melasy.
6. Inż. A. Młynarski — Oznaczanie zabarwienia.
7. Inż. W. Reicher — O osadach, źródłem których jest zanieczyszczenie wody kotłowej.
8. Inż. T. Pietrzykowski — Konduktometryczne oznaczanie popiołu.
9. Inż. T. Pietrzykowski — O nowym sposobie kontrolowania alkaliczności na saturacji.
10. Inż. W. Jurewicz — Kontrola wód brudnych.
11. Inż. W. Jurewicz — Ciekły chlor.
12. Inż. W. Jurewicz — Oznaczanie rozpuszczonego tlenu w wodzie.
13. Inż. M. Werkenthin — Sprawozdanie z VIII Zjazdu Międzynarodowej Komisji dla Ujednostajnienia Metod Analityki Cukrowniczej.
14. Inż. M. Werkenthin — 50-lecie Związku Chemików Przemysłu Cukrowniczego, Gorzelniczego i Przemysłów Rolnych Francji z kolonjami.
15. Inż. M. Werkenthin — III Międzynarodowy Kongres Przemysłowców Rolnych.
16. Inż. M. Werkenthin — Międzynarodowe Biuro Chemji.
17. Inż. M. Werkenthin — Oznaczanie *pH* (przygotowane do druku).
18. Inż. M. Werkenthin — Kontrola gotowania cukrzyc (przygotowane do druku).
19. Inż. J. Zaleski — Hydrosulfit (przygotowane do druku).

Poza tem kilka recenzyj i drobnych artykułów.

XII. Działalność wydawnicza.

We wrześniu 1932 roku wydano ,,Prace C. L. C. w latach 1928—1931'', (stron 720). W październiku 1932 r. wyszła drukiem monografja p. W. Włostowskiej p. t. ,,Chemja węglowodanów''; całość monografji w rękopisie przeszła przez kontrolę i korektę Kierownika C. L. C. a obszerny rozdział o sacharozie został opracowany, według wskazówek Kierownika C. L. C., przez p. W. Włostowską wspólnie z p. inż. M. Werkenthin. P. inż. M. Werkenthin opracowała uzupełniające tablice do francuskiego wydania tablic inż. J. Zaleskiego.

prof. K. Smoleński.

Warszawa, Styczeń 1934 r.

I.

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Studja nad różnemi sposobami wykonania defekacji.*)

Znany cukrownikom sposób D. Teatini'ego, którego istotną cechą jest prawidłowo wykonana defekacja wstępna, skierował uwagę techników cukrowniczych na zagadnienie defekacji wogóle i popchnął naukowe placówki cukrownicze do nowych badań nad wartością różnych sposobów wykonania defekacji.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze było pierwszą placówką naukową, która zwróciła baczną uwagę na sposób Teatini'ego i zajęła się, już w czasie kampanji 1931/32 r., wykonaniem — w dwóch cukrowniach polskich — badań nad wartością przemysłową tego sposobu. Badania te polegały na porównaniu wyników roboty fabrycznej: 1) przy zastosowaniu zwykłej defekacji z użyciem 1,7 — 2,0% *CaO* (t. zw. dużej dawki wapna) i 2) przy zastosowaniu sposobu Teatini'ego z użyciem 1,1 — 1,2% *CaO*(t. zw. małej dawki wapna).

Głównym wnioskiem z tych doświadczeń[1]) był ten, że stosując sposób Teatini'ego można przy użyciu 1,1 — 1,2% *CaO* utrzymać na wszystkich stacjach fabrycznych (w tej liczbie na błotniarkach, przy S = ok. 40 $m^2/1000\ q$) normalną robotę, nie gorszą od roboty z defekacją zwykłą przy użyciu 1,7 — 2,0% *CaO*, i otrzymać cukier biały taki sam lub prawie taki sam, jak przy zwykłej robocie.

Jednakże pewne kwestje, ważne dla praktyki fabrycznej, nie zostały definitywnie rozwiązane w doświadczeniach 31/32 r. Do takich kwestyj należała, naprzykład, sprawa zabarwienia dalszych produktów, otrzymanych z nich mączek i klarówek. Nasuwała się obawa, że przy długotrwałem stosowaniu sposobu Teatini'ego, z małą dawką wapna, nastąpi pogorszenie zabarwienia klarówek, a w związku z tem pogorszenie I cukrzycy i cukru białego.

---

*) Odczyt wygłoszony na posiedzeniu Koła Techników Cukrowników w d. 22 maja 1933 r. Na ten sam temat odbyła się dyskusja na posiedzeniu w d. 12 czerwca, Gaz. Cukr., **73,** 1933 r., str. 99, 155.

[1]) Prof. K. Smoleński i inż. M. Werkenthin. Sposób D. Teatini'ego w teorji i w praktyce. Gaz. Cukr., t. **70,** 1932 r., str. 551, 559 i 585.

W omawianych doświadczeniach stosowano sposób Teatini'ego w całej jego rozciągłości, t. j. zarówno defekację wstępną jakoteż dodawanie ciekłego SO_2. Nasuwała się myśl, że zalety tego sposobu zależą głównie (lub wyłącznie) od prawidłowo wykonanej defekacji wstępnej, zastosowanie zaś SO_2 posiada znaczenie drugorzędne lub nie posiada wogóle znaczenia praktycznego.

Dalej, w obydwóch cukrowniach produkowano cukier biały średniego gatunku, o zabarwieniu ok. 0,5° St. Pozostało niewiadomem, czy przy użyciu małej dawki wapna możnaby było otrzymać cukier biały wyższego gatunku, o zabarwieniu ok. 0,2° St.

Wreszcie, sama metodyka wykonania doświadczeń fabrycznych, — polegająca na tem, że pracowano przez dłuższy czas (ok. 2-ch tygodni) według zwykłego sposobu, a następnie, przez taki sam prawie czas, nowym sposobem, — pozostawiała nas w niepewności, czy materjał buraczany w czasie wykonywania doświadczeń nie uległ zmianie (na gorsze?), przez co wyniki doświadczeń mogły być skażone i niedostatecznie pewne.

Zdecydowaliśmy więc, że musimy kontynuować nasze doświadczenia fabryczne także w czasie kampanji 1932/33 r. W doświadczeniach tych chcieliśmy porównać defekację zwykłą ze sposobem Teatini'ego przy użyciu jednakowych dawek wapna dla obydwóch sposobów, mając na myśli głównie dawkę ok. 1,5% CaO. Rozumowaliśmy przytem w ten sposób, że gdyby nawet robota sposobem Teatini'ego przy użyciu małej dawki wapna (ok. 1,0%), zamiast stosowanej normalnie w cukrowniach naszych dużej dawki (2,0 — 2,25%), nie dawała produktów dostatecznie dobrych do otrzymania pięknego białego cukru, to jednak zalety tego sposobu mogłyby wystąpić przy użyciu nieco większej ilości wapna (np. 1,5%). Mieliśmy też zamiar w tej nowej serji doświadczeń fabrycznych wypróbować oddzielnie robotę z samą defekacją wstępną bez SO_2 i porównać taką robotę z całością sposobu Teatini'ego. Miała też być porównana defekacja wstępna zimna (40°) z gorącą (80°). Co dotyczy metodyki doświadczeń, to pragnąc wykonać większą liczbę różnorodnych doświadczeń, chcieliśmy skrócić czas trwania poszczególnej próby do 3 dób i prowadzić robotę „przeplatanego", t. j. po paru doświadczeniach z odmiennemi sposobami wykonania defekacji wstawić doświadczenie ze „zwykłym" sposobem (1,5% CaO). Te okresy „zwykłego" sposobu miały służyć, jako kryterjum do oceny „odmiennych" sposobów; zestawienie zaś tych okresów „zwykłego" sposobu miało dać pojęcie o zmianach, jakie zachodzą w czasie kampanji z materjałem buraczanym i z jakością produktów i cukru.

W czasie wykonywania przez nas w ostatnich siedmiu latach licznych doświadczeń fabrycznych wielokrotnie dochodziliśmy do przekonania, że doświadczenia takie, wykonywane na wielką skalę, źle się nadają do rozwiązywania wielu zagadnień technologicznych, głównie z powodu trudności utrzymania przez dłuższy czas niezmiennemi wszystkich czynników, prócz badanego czynnika zmiennego. Przy porównaniu różnorodnych sposobów wykonania defekacji, ta wada doświadczeń fabrycznych szczególniej mogła bróździć, trudno bowiem było liczyć na to, ażeby sok dyfuzyjny w przeciągu dłuższego czasu wykonywania doświadczeń był stale taki sam. Od dłuższego już czasu nosiliśmy się z zamiarem prowadzenia doświadczeń technologicznych na małą skalę, t. zw. półfabryczną, a w naszym przypadku raczej w skali $\frac{1}{1000}$-fabrycznej, nie po-

siadaliśmy jednak gotowej odpowiedniej doświadczalni. Dopiero w 1932 r. została wykończona główna część Cukrowniczej Stacji Doświadczalnej Zakładu Technologji Węglowodanów na Politechnice Warszawskiej. Przy pomocy tej doświadczalnej fabryczki mieliśmy zamiar, po ukończeniu kampanji fabrycznej, wykonać serję ściślejszych doświadczeń nad różnemi sposobami wykonania defekacji.

Takie były nasze idealne zamierzenia! Dla wielu i różnych przyczyn, o których tu nie miejsce się rozwodzić, plan pierwotny musiał ulec pewnym odchyleniom i nie wszystko tak było wykonane, jak było zamierzone.

Opis badań naszych dzielimy na dwie części: w pierwszej, wykonanej wspólnie z inż. M. Werkenthin i z d-rem St. Molińskim, dajemy sprawozdanie z doświadczeń fabrycznych; w drugiej, wykonanej wspólnie z inż. M. Werkenthin i z d-rem S. Ziemińskim, podajemy wyniki doświadczeń laboratoryjno-technicznych. W zakończeniu podajemy wnioski praktyczne z badań, dotychczas przez nas wykonanych, oraz krótki opis ważniejszych nowych sposobów wykonania defekacji.

Część I.

DOŚWIADCZENIA FABRYCZNE.

Prof. K. Smoleński, inż. M. Werkenthin i dr. St. Moliński

Na wiosnę 1931 r. zwróciliśmy się do wszystkich cukrowni polskich z apelem i z prośbą o zgodę na przeprowadzenie przez Centralne Laboratorjum Cukrownicze dalszych doświadczeń fabrycznych nad sposobem Teatini'ego i nad defekacją wstępną. Na apel nasz zgłosiła się tylko jedna cukrownia — Szamotuły. Dyrektor jej, wielce szanowny P. Inż. Cz. Nowakowski, interesujący się już oddawna defekacją wstępną, łaskawie zgodził się na wykonanie przez nas odpowiednich prób. Niech Mu za to nasze gorące na tem miejscu podziękowanie choć drobnem będzie odwzajemnieniem się.

Przy układaniu faktycznego programu doświadczeń wypadło wziąć pod uwagę pewne *specjalne cechy* cukrowni Szamotulskiej i odpowiednio do nich dostosować zmiany w pierwotnych zamierzeniach.

1. Cukrownia Szamotulska, chcąc utrzymać przerób na wysokości 15 000 *q*, nie mogła przekroczyć *dawki wapna:* 1,3 — 1,4% *CaO* na buraki.

Cukrownia przerabiała dawniej 10 000 *q* i doszła w ostatnich kilku latach do przerobu ok. 15 000 *q*, nie wprowadzając większych zmian w urządzeniach fabrycznych. Posiadany piec wapienny mierzy zaledwie 21 m^3, podczas kiedy, według norm, przyjętych w większości cukrowni polskich, na przerób 15 000 *q* buraków trzebaby mieć piec o pojemności ok. 70 m^3. W posiadanym piecu cukrownia może wypalić ok. 210 *q* wapniaka na dobę, czyli otrzymać ok. 100 *q* *CaO*, co wyniesie ok. 0,7% *CaO* na przerabiane buraki. Do tego cukrownia dodaje ok. 0,6 — 0,7% wapna dokupionego i stosuje w ten sposób ogółem ok. 1,3% *CaO* na buraki (przy przerobie 15 000 *q*).

Zauważyć tu warto, że możność odsaturowania ilości wapna (1,3%) bez mała dwa razy większej, aniżeli ilość wypalona we własnym fabrycznym piecu (0,7%), da się wykonać tylko przy bardzo wysokim spółczynniku wyzyskania CO_2 z gazu saturacyjnego. Spółczynnik ten winien wynosić ok. 90%, podczas kiedy w większości cukrowni nie przekracza on

ok. 60 — 65%. Zwiększenie spółczynnika wyzyskania można osiągnąć: przez zwiększenie wysokości warstwy soku, przez mechaniczne mieszanie soku w saturatorach, przez prawidłowe rozdzielanie gazu w postaci niezbyt dużych pęcherzy, przez produkowanie gazu o wysokiej zawartości CO_2 i t. p.

Stacja saturacji w cukrowni Szamotulskiej ma do wykonania ciężkie zadanie i jest tak przeciążona, że dodanie do soku zbytecznych 0,1 — 0,2% *CaO* zatrzymuje robotę na saturacji i zmniejsza przerób.

Cukrownia Szamotuły nie może więc przy istniejącym piecu i przerobie 15 000 *q* przekroczyć 1,3% — 1,4% *CaO*, i możność utrzymania tej niskiej ilości wapna lub nawet obniżenia tej dawki posiada dla tej cukrowni pierwszorzędne znaczenie. Wobec tego trzeba było odrzucić myśl o próbach z 1,5% *CaO* i uznać za normalną dawkę ok. 1,3% *CaO*.

2. Cukrownia Szamotulska pracuje wyłącznie z *defekacją suchą* i nie posiada aparatu Mick'a ani innych urządzeń do lasowania dużej ilości wapna. Trzeba więc było odrzucić myśl o wykonaniu defekacji (głównej), jako mokrej, i uznać defekację suchą za ,,zwykły'' sposób roboty. Niewielkie ilości mleka wapiennego, potrzebne do wykonania defekacji wstępnej (ok. 0,2% *CaO*), lasowano w paru niewielkich zbiornikach, zaopatrzonych w kosze dziurkowane do wapna i w mieszadła mechaniczne.

W ten sposób stanęliśmy wobec faktu konieczności prowadzenia roboty z defekacją suchą. Badania nasze uległy przez to znacznemu odchyleniu od pierwotnych zamierzeń i skomplikowaniu przez nowy czynnik, który sam przez się zasługuje na specjalne badanie: zastąpienie dotychczas przez nas badanej i prawie wyłącznie przez polskie cukrownie stosowanej defekacji mokrej przez suchą. Jak czytelnikom naszym wiadomo, wśród ogółu cukrowników polskich panowało i panuje przekonanie, że defekacja mokra jest lepsza od suchej, t. j. daje, jakoby, soki lepiej oczyszczone i mniej zabarwione, co pozwala łatwiej fabrykować piękny cukier biały. Cukrownie niemieckie, fabrykując cukier surowy, oddawiendawna stosują defekację suchą. Literatura naukowa (głównie niemiecka) doszła już dawno do wniosku, że przy prawidłowem urządzeniu i wykonaniu defekacji suchej — (chodzi tu głównie o to, ażeby przez energiczne mieszanie soku z wapnem uniknąć miejscowego przegrzania się soku pod wpływem ciepła lasowania) — daje ona taki sam efekt oczyszczenia soków, jak defekacja mokra.

Cukrownia Szamotulska, stosując stale defekację suchą, przy użyciu w latach poprzednich ok. 1,5% *CaO*, od kilku już lat skłaniała się do zdania, że defekacja sucha daje lepsze soki, aniżeli mokra: pomimo użycia małej dawki wapna otrzymuje się soki rzadkie i gęste słabo zabarwione i bardzo ładny cukier biały. W czasie kampanji 1930/31 r. p. Dyr. Cz. Nowakowski i starszy chemik p. J. Szyfer zwrócili moją uwagę na te domniemane zalety suchej defekacji, a p. J. Szyfer wykonał pewną liczbę doświadczeń porównawczych, których wyniki opisał w ,,Gazecie Cukrowniczej''[1]).

3. Przy rozpatrywaniu rozmiarów aparatury technologicznej cukrowni Szamotulskiej zwraca uwagę mała *powierzchnia cedząca błotniarek I-szych*, wynosząca

$$S = \text{ok. } 35\ m^2/1000\ q \text{ buraków},$$

---

[1]) Gaz. Cukr., t. **69**, 1931 r., str. 339.

podczas kiedy dla większości cukrowni powierzchnia ta wynosi powyżej 40 m^2 [1]).

Jeżeli zestawimy teraz: a) użycie ok. 1,3—1,4% CaO, a więc takiej ilości wapna, która — według opinji większości cukrowni naszych — musi być uznana za bardzo małą, i b) zastosowanie ok. 35 m^2/1000 q błotniarek I, czyli powierzchni cedzącej małej, — to dojdziemy do wniosku, że cukrownia Szamotulska otrzymuje błoto dobrej jakości, pozwalające na szybkie cedzenie soku. Nasuwa to à priori myśl, że przy suchej defekacji otrzymuje się lepsze błoto, aniżeli przy mokrej.

4. Cukrownia Szamotulska produkuje jednocześnie *cukier biały* wysokiego gatunku i *cukier surowy*, a mianowicie: cukru surowego ok. $^2/_3$ ogólnej ilości i białego — ok. $^1/_3$.

Cukier biały gotowany jest, oczywiście, wyłącznie z soku gęstego ,,buraczanego'', bez żadnych wsypek czy klarówek. Cukier surowy zaś częściowo z soku gęstego, a częściowo z klarówki (z mączki II rzutu) i z odcieku lepszego[2]).

Na zamierzone doświadczenia nasze jednoczesny wyrób cukru surowego i białego mógł mieć ten wpływ, że mógł utrudnić nam przenoszenie wniosków z doświadczeń, wykonanych w Szamotułach, na fabryki, produkujące wyłącznie cukier biały. Natomiast ta sama okoliczność ułatwić nam winna była wyprowadzenie wniosków co do wpływu różnych sposobów wykonania defekacji na jakość cukru białego, skoro cukier gotowany był wyłącznie z soku buraczanego, bez dodawania klarówek, których zmienna jakość zaciemniać może obraz w fabrykach, produkujących wyłącznie cukier biały. Słuszny też chyba będzie sąd, że jakość soku gęstego (buraczanego bez klarówek) zależy w wysokim stopniu od sposobu wykonania defekacji i saturacji, jakość natomiast mączek żółtych, idących na klarówkę, zależy głównie od innych czynników, które z defekacją nic lub niewiele mają wspólnego[3]).

5. W pierwotnym planie naszym leżało porównanie defekacji wstępnej zimnej (wykonanej np. w miernikach) z defekacją wstępną gorącą (wykonaną w defekatorach).

Pewne, dość ważne szczegóły w *urządzeniu defekatorów* (do defekacji suchej) nie pozwoliły nam na wykonanie defekacji wstępnej w defekatorach, tak iż musieliśmy się obejść doświadczeniami z defekacją wstępną tylko zimną.

Rys. 1 daje nam — w dwóch pionowych przekrojach, poprzecznym i podłużnym, — schemat defekatora, stosowanego w cukrowni Sz.. Defe-

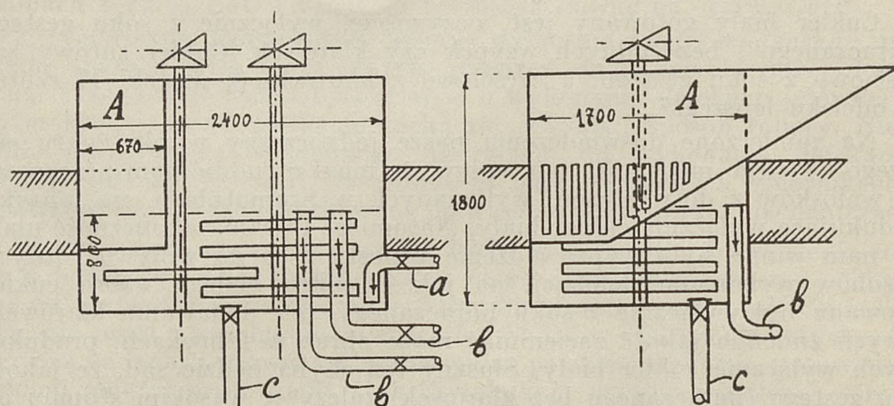
---

[1]) Jako powierzchnię cedzącą podajemy tu dwustronną powierzchnię *ram;* właściwa powierzchnia ,,cedząca'' jest nieco mniejsza.

[2]) Zwracamy tu uwagę na taki sposób roboty, jako na bardzo racjonalny. Daje on możność: a) otrzymywania ładnego cukru białego, którego barwa, przezroczystość i kształt ziarna nie są zepsute przez szkodliwy wpływ złych klarówek, i b) otrzymywania dobrego cukru surowego.

[3]) Otrzymywanie ładnych mączek żółtych wymaga: 1) prowadzenia produktowni według prawidłowego schematu, którego wykonanie kontrolowane jest przez personel techniczny i chemiczny; 2) prawidłowego gotowania cukrzyc niższych rzutów, szczególniej ostatniej cukrzycy, i prawidłowej ich krystalizacji w ,,mieszadłach'', 3) prawidłowego wirowania tych cukrzyc; uzupełnionego ewentualnie częściową afinacją mączek. Jakość klarówek, przeznaczonych na gotowanie cukru białego, może być znacznie poprawiona przez: defekację ich dostateczną ilością wapna, saturację węglową ewentualnie siarkową i cedzenie. Jeszcze lepsze (ale kosztowne) jest cedzenie przez węgiel aktywowany.

katory te są naczyniami w planie prostokątnemi (2400 × 1700 *mm*), o wysokości 1800 *mm*, zaopatrzonemi każde w dwa mieszadła łopatkowe na pionowych osiach: jedno, główne, o 3-ch piętrach łopatek, drugie — o jednem piętrze, te ostatnie łopatki wchodzą pomiędzy łopatki pierwszego mieszadła; liczba obrotów $n = 17 - 18/min$. Do lasowania wapna służy pochyła rynna czyli kosz *A* o szerokości 670 *mm*; część rynny, znajdująca się w defekatorze (w soku), zaopatrzona jest w pionowe wycięcia i wyłożona sitem o małych otworkach; do kosza tego wrzuca się uprzednio odważoną porcję wapna palonego w kawałkach wielkości pięści. Do dopływu soku surowego, uprzednio zagrzanego w zagrzewaczach szybkoprądowych, służy rura *a*, dochodząca do dna defekatora. Do odpływu soku służą dwie rury *b* — *b*, których wlot znajduje się na wysokości ok. 800 *mm*



Rys. 1. Schematyczny rysunek defekatora cukrowni Szamotuły.

od dna; do spuszczania zbierającego się na dnie naczynia żwirku wapiennego służy rura spustowa *c*, której wlot leży na poziomie dna. Przy takiem urządzeniu sok zdefekowany odpływa przelewem, przyczem ok. połowy soku tego (około jednego miernika dyfuzyjnego) pozostaje w defekatorze; sok ten zawiera ok. 1,0 — 1,1 *g* CaO/100 cm^3. Świeży sok dyfuzyjny (w ilości również około jednego miernika) wchodzi więc do soku, zawierającego ok. 1,0% CaO i, zanim poddany zostanie głównej defekacji (suchej) wapnem palonem, dodanem do rynny *A*, przechodzi przez rodzaj defekacji wstępnej (mokrej); ponieważ mieszanie zawartości defekatora jest niezbyt energiczne, a dopływ świeżego soku surowego zachodzi szybko (ok. 2 *min.*), więc przy mieszaniu się surowego soku z równą ilością soku o niewysokiej zawartości CaO wzrost alkaliczności soku surowego zachodzi stopniowo i w pewnym momencie może przejściowo wynosić ok. 0,08 *g* CaO/100 cm^3, co odpowiada *pH* ok. 11,0.

A więc „zwykły" sposób wykonania defekacji w cukrowni Sz., o którym w dalszym ciągu pracy niniejszej niejednokrotnie będzie mowa, polega: 1) na wykonaniu pewnego rodzaju gorącej defekacji wstępnej pozostawionym w defekatorze sokiem zdefekowanym, 2) na zastosowaniu głównej defekacji suchej i 3) na użyciu ogólnej ilości wapna ok. 1,3% CaO na buraki.

Z uwzględnieniem wszystkich wskazanych okoliczności, a także pewnych drugorzędnych, przypadkowych powodów, *faktyczny plan* wykonanych doświadczeń fabrycznych był taki, jaki przedstawiony jest w Tablicy I.

TABL. I.
Faktyczny **plan doświadczeń.**

Cukr. **Szamotuły** 1932/33 r.

	Okres	Od — do	Trwanie dośw.	Sposób roboty	Ogólna ilość CaO % na bur.	U w a g i
		24-X — 5-XI	13 dób	Doświadczenia wstępne.		
A	I	6-XI— 8-XI	2 doby	**Zwykły**	1,3	Robota szła normalnie.
A	II	8-XI—11-XI	3 „	Defek. wstępna	1,33	„ Zatrzymano siark. soku rzadk.
A	III	11-XI—14-XI	ok. 3 „	Teatini	1,33	Robota normal.
B	IV	14-XI—16-XI	ok. 2 „	**Zwykły**	1,33	„
B	V	16-XI—19-XI	3 „	Defek. wstępna	1,01	„
B	VI	19-XI—22-XI	3 „	Teatini	1,01	„
B	VII	22-XI—24-XI	2 „	**Zwykły**	1,32	„
	VIII	24-XI—25-XI	18 godz.	**Zwykły**	1,0	Złe cedzenie, ciemne soki.
	IX	25-XI—26-XI	1 ½ doby	Defek. wstępna	1,0	„
C	X	26-XI—28-XI	2 „	Defek. wstępna	1,17	Robota normal.
C	XI	28-XI—1-XII	2½ „	Teatini	1,17	„
C	XII	1-XII—3-XII	2 „	**Zwykły**	1,32	„

Kampanję rozpoczęto 19 października. W okresie czasu od 24.X do 5.XI zajmowaliśmy się bliższem poznaniem warsztatu i roboty, przygotowaniami do doświadczeń fabrycznych oraz wykonaniem pewnych laboratoryjnych doświadczeń wstępnych, o których będzie jeszcze dalej mowa. Właściwe doświadczenia fabryczne zaczęto dnia 6 listopada i prowadzono bez przerwy aż do końca kampanji, t. j. do dnia 3 grudnia włącznie. Ogółem odróżniamy 12 okresów doświadczalnych (I — XII). Każdy okres obejmował 2 — 3 doby, za wyjątkiem okresów VIII i IX, które trwały krótko (krócej niż 2 doby); w tych dwóch okresach próbowana ilość wapna (1,0% CaO) okazała się zbyt mała, tak iż soki cedziły się źle i były zbyt silnie zabarwione, wobec czego próby te przerwano. Jeżeli

odrzucimy te dwa krótkotrwałe okresy, to pozostałe okresy doświadczalne możemy podzielić na 3 *etapy*, oznaczone w tablicy literami: *A*, *B* i *C*. Etap *A* — to początek kampanji, etap *B* — środek i *C* — koniec kampanji. Każdy etap obejmuje: ,,zwykły'' sposób roboty, defekację wstępną i sposób Teatini'ego. ,,Zwykłym'' sposobem wykonania defekacji nazywamy tu sposób stosowany stale przez cukrownię Sz., t. j. defekację suchą przy użyciu ok. 1,3% *CaO*, połączoną z pewnym rodzajem defekacji wstępnej. Defekację wstępną (bez dodawania SO_2) wykonywaliśmy w miernikach, w temperaturze ok. 40⁰, dodając mleko wapienne w ilości potrzebnej do osiągnięcia alkaliczności ok. 0,08. Sposób Teatini'ego obejmował, oprócz defekacji wstępnej, dodawanie ciekłego SO_2 w ilości ok. 0,014%. Przy defekacji wstępnej i sposobie Teatini'ego stosowaliśmy, jako ogólną ilość wapna (razem na defekacji wstępnej i głównej): w etapie *A* — 1,33% *CaO*, w etapie *B* — 1,0% i w etapie *C* — 1,17% *CaO*. Należy tu zauważyć, że w etapie *C* materjał buraczany był już wyraźnie gorszy, aniżeli w poprzednich etapach. ,,Uwagi'' tablicy powiadają nam, że we wszystkich okresach doświadczalnych robota w fabryce szła normalnie, za wyjątkiem krótkich okresów VIII i IX, o których wyżej była mowa. Do okresu II dodana jest jeszcze uwaga: ,,zatrzymano siarkowanie soku rzadkiego''; odbiło się to ujemnie na zabarwieniu soku rzadkiego i gęstego.

Doświadczenia wstępne.

I. *Oznaczenie punktu izoelektrycznego.* Podobnie jak to uczyniliśmy w czasie poprzedniej kampanji 1931/32 r. w cukrowni A, oznaczyliśmy też doświadczalnie w czasie kampanji 1932/33 r. w cukrowni Sz. dawkę wapna, najodpowiedniejszą do prawidłowego wykonania defekacji wstępnej. W tym celu dodawaliśmy do określonej ilości (1 *l*) gorącego soku dyfuzyjnego różne ilości *CaO* — w granicach 0,1 — 0,3% w postaci mleka wapiennego (o ściśle znanej zawartości *CaO*). Po wymieszaniu i krótkotrwałem staniu odcedzano część soku i w przesączu oznaczano: zwykłą alkaliczność oraz *pH* (metodą potencjometryczną). Wyniki tych doświadczeń podajemy w Tablicy II, w której przypisane są też (rubryka *c*) wyniki takich samych pomiarów, wykonanych w II części naszej pracy dla soków dyfuzyjnych, otrzymanych z małej baterji dyfuzyjnej w Zakładzie naszym na Politechnice Warszawskiej.

Soki, do których dodawano 0,1% *CaO*, pozostawały mętne, o barwie oliwkowej, strąt osiadał bardzo powoli i sok nie dał się odsączyć przez bibułę; sok z 0,15% *CaO* był jeszcze oliwkowy, odstawał się powoli, sączył się ze średnią szybkością. Dopiero sok z 0,17% *CaO*, a jeszcze lepiej z 0,20% *CaO*, jest po odstaniu się, które następuje szybko, — zupełnie klarowny, słomkowo-żółty i cedzi się szybko. Wynika z tego, że dawki wapna poniżej 0,15 *g* *CaO*/100 cm^3 są niewystarczające do prawidłowego wykonania defekacji wstępnej. Dopiero dawki ok. 0,17 *g* (czemu odpowiada z podanego dalej wykresu *pH* = 11,0) lub 0,20 *g*/100 cm^3 dają soki należycie zdefekowane, w których koloidy uległy dobrej koagulacji. Przy użyciu 0,25 i 0,30 *g* otrzymuje się również soki klarowne, jasno-żółte i szybko cedzące się. Wyniki naszych pomiarów podajemy też w postaci wykresu Rys. 2; na osi odciętych podane są ilości dodanego *CaO* w *g*/100 cm^3 a na osi rzędnych — alkaliczność soków i ich *pH*. Z wykresu widzimy, że wyniki wszystkich prób układają się dobrze w postaci odpowiednich krzywych zarówno dla alkaliczności jak dla *pH*. Wyniki dawniejszych doświadczeń, wykonanych w cukrowni A, również dobrze odpowiadają tym krzy-

TABL. II.
Zależność alkaliczności i *pH* od ilości *CaO*, użytego na defekacji wstępnej.

% *CaO*, *g*/100 *cm*³	Alkaliczność			*pH*		
	Szamot. *a*	Szamot. *b*	Polit. *c*	Szamot. *a*	Szamot. *b*	Polit. *c*
0,1	0,036	0,031	0,030	10,13	9,97	—
0,15	—	0,056	0,046	—	10,81	—
0,17	—	—	0,060	—	—	—
0,20	0,104	0,081	0,084	11,26	11,28	—
0,25	—	0,144	0,127	—	11,59	—
0,30	0,182	0,175	—	11,70	11,70	—

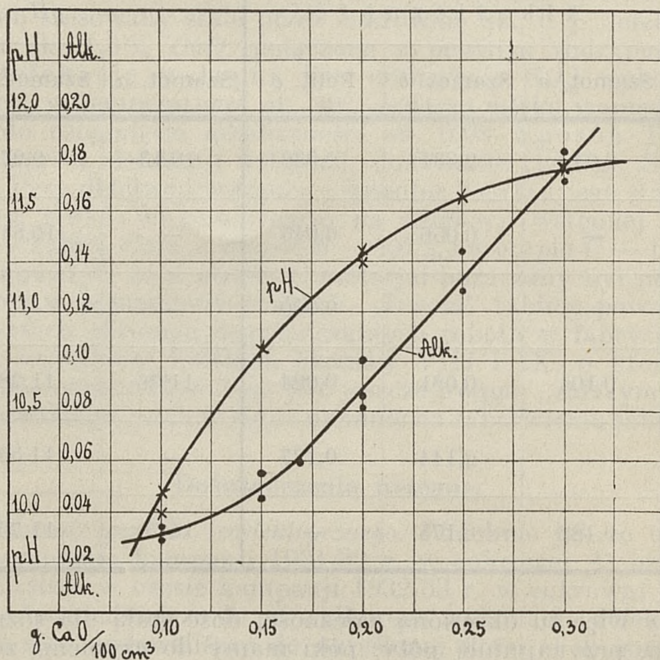
wym. Mamy więc tu określoną zależność, dość stałą dla różnych soków dyfuzyjnych, przynajmniej póty, póki mamy do czynienia ze zwykłemi, normalnemi sokami. Ze wzrostem ilości dodanego *CaO* *pH* wzrasta początkowo szybciej, potem — np. powyżej *pH* = 11,0 — wolniej; po dodaniu do soku 0,30 *g* *CaO*/100 cm^3 *pH* dochodzi do 11,7 i dalej wzrasta już zapewne bardzo nieznacznie. Alkaliczność początkowo (do ok. 0,15 *g* *CaO*) wzrasta wolniej (zapewne z powodu zużycia *CaO* na zobojętnienie kwasów organicznych i reakcje rozkładowe), następnie szybciej i po linji prawie prostej.

Przy wykonaniu opisanych prób wypróbowaliśmy też, jakie zabarwienia daje w sokach — przy różnych dawkach wapna, a więc przy różnych alkalicznościach i *pH* — papierek tymoloftaleinowy. Przy dawce wapna 0,1 *g*/100 cm^3,—a więc przy alkaliczności ok. 0,03 i *pH* ok. 10 — papierek ten nie barwi się prawie zupełnie; przy dawce 0,15 *g* i alkaliczności 0,05 — 0,06 barwi się na bardzo słabo niebiesko; przy dawce 0,17, której odpowiada alkaliczność ok. 0,07 i *pH* ok. 11,0, papierek barwi się nieco silniej; przy dawce 0,30 *g* — papierek jest zabarwiony na mocnoniebieski kolor. Przy pewnej wprawie można się nauczyć rozpoznawać zabarwienie papierka, odpowiadające *pH* ok. 11,0.

II. *Doświadczenia laboratoryjne nad różnemi sposobami wykonania defekacji.* Ponieważ w cukrowni Szamotulskiej, jako zwykły sposób roboty, musiała być stosowana defekacja sucha, więc przed przystąpieniem do doświadczeń fabrycznych wykonaliśmy pewną liczbę doświadczeń laboratoryjnych w defeko-saturatorkach o pojemności roboczej 3 *l* soku dyfuzyjnego.

W doświadczeniach tych chcieliśmy się przekonać: 1) czy jest różnica i jaka pomiędzy wynikami suchej a mokrej defekacji; 2) czy defekacja

wstępna (mokra) w połączeniu z główną defekacją suchą daje dodatni efekt; 3) czy sposób wykonania defekacji suchej, stosowany w Szamotułach (pozostawianie połowy zdefekowanego soku), wpływa na wyniki defekacji suchej.



Rys. 2. Zależność alkaliczności i *pH* od ilości *CaO*, użytego na defekacji wstępnej.

Dla różnych przyczyn doświadczenia te dały, naogół biorąc, wyniki niezupełnie pewne pod wielu względami, i dlatego nie opisujemy tu ich szczegółowiej. Jednakże jeden wniosek dał się z nich wyciągnąć z całą pewnością, a mianowicie: *przy defekacji suchej otrzymuje się zawsze znacznie większą szybkość cedzenia* (*ok. 2 razy*), *niż przy mokrej.* Fakt ten skłonni byliśmy tłumaczyć w ten sposób, że przy defekacji suchej wapno lasuje się i przechodzi do soku stopniowo, tak iż po drodze sok przechodzi przez *pH* ok. 11,0, czyli że przy defekacji suchej zachodzi rodzaj defekacji wstępnej.

Doświadczenia fabryczne.

1. Urządzenia i robota na poszczególnych stacjach.

Dyfuzja. Cukrownia Sz. posiada stację dyfuzyjną zbyt szczupłą, jak na przerób 15 000 *q* na dobę: dwie baterje po 10 naczyń à 60 *hl.* Liczba dyfuzorów, zrobionych przez dobę na każdej baterji, dochodzi do 240, tak iż obieg baterji i czas dyfundowania wynosi zaledwie 60 *min.* Zmuszało to do odciągania zbyt dużej ilości soku: odciąg wynosił przeciętnie 120%, a dochodził czasami do 130%. Ponieważ sprawność baterji dyfuzyjnej w dużej mierze decydowała o wielkości przerobu dobowego, robiono stale wysiłki w celu zwiększenia tej sprawności, starając się zwiększyć ładunek dyfuzora, podwyższając temperaturę na dyfuzji, zmniejszając odciąg i t. p.

Zawartość cukru w wysłodkach przeciętnie wyniosła 0,50%, ulegając częstym wahaniom. Na dyfuzję stosuje się mieszaninę wody barometrycznej i amonjakalnej o wysokiej temperaturze; woda ta jest słabo alkaliczna na fenoloftaleinę (*pH* = 8,5). Każda z dwóch bateryj posiada po jednym tylko mierniku; czas nabierania miernika wynosił ok. 3 — 3½ *min*, czas schodzenia ok. 2½ *min*. Tak szybka robota mierników utrudniała prawidłowe wykonanie defekacji wstępnej i sposobu Teatini'ego. Podobnie jak wiele innych cukrowni, Szamotuły w czasie kampanji 1932/33 r. miały dość często do krajania buraki silnie drzewiaste; powodowało to, od czasu do czasu, pewne zmniejszenie przerobu i komplikację w robocie baterji dyfuzyjnej. Materjał buraczany, idący do przerobu, pomimo dobrej naogół jakości, nie odznaczał się równomiernością: zarówno zawartość cukru, jak jakość soku, ulegały częstym wahaniom; tłumaczy się to zapewne dość znaczną liczbą plantacyj i stosowaniem przez poszczególnych plantatorów różnych nasion i sposobów uprawy. Od czasu do czasu do przerobu trafiały buraki, zbyt długo przetrzymane w spławiakach, a przez to nieco zmienione; następowało wtedy raptowne pogorszenie jakości soków oczyszczonych, które stawały się znacznie ciemniejsze i zawierały więcej soli wapniowych. Buraki w końcu kampanji (etap *C*) były, naskutek długiego przechowania, wyraźnie gorsze, niż na początku i w środku kampanji.

Wykonanie defekacji wstępnej i sposobu Teatini'ego. Jak już pisaliśmy wyżej, specyficzne urządzenie defekatorów w cukrowni Sz. uniemożliwiło nam wykonanie defekacji wstępnej gorącej, i we wszystkich doświadczeniach z defekacją wstępną i ze sposobem Teatini'ego stosowaliśmy tylko defekację wstępną t. zw. zimną, w temperaturze ok. 40°. Defekację tę wykonywaliśmy w miernikach, zaopatrzonych w mieszadła łopatkowe, o liczbie obrotów $n = 17$ *obr/min*; mieszanie było względnie słabe, tembardziej, że przekrój poziomy miernika był prostokątny (1500 × × 1750 *mm*), a mieszadło — jedno centralne. Nad miernikami ustawiony był specjalny mierniczek do odmierzania mleka wapiennego na defekację wstępną; średnica — 500 *mm*, wysokość ok. 1000 *mm*, pojemność ok. 200 *l*. Mierniczek zaopatrzony był w mieszadełko. Stosowaliśmy na defekacji wstępnej, odpowiednio do wyników przytoczonych wyżej wstępnych doświadczeń, ok. 0,18% *CaO* (procentów objętościowych), t. j. ok. 0,18 *g* *CaO*/100 cm^3 soku. Mleko wapienne przygotowywane było tylko dla potrzeb defekacji wstępnej; mleko to umyślnie przygotowywano względnie rzadkie, o gęstości 13 — 14° Bé, w celu możności dokładniejszego odmierzania *CaO*. Gęstość mleka wapiennego kontrolowana była przed każdem napełnieniem miernika. Licząc się z krótkim czasem nabierania miernika, po którem bezpośrednio następować musiało spuszczanie, zaczynaliśmy dodawać mleko w środku nabierania miernika, starając się zakończyć dodawanie mleka jednocześnie z nabraniem soku. Wobec tego, że sok dyfuzyjny wchodził do miernika dołem, a mleko wapienne wlewało się górą, wobec krótkiego czasu mieszania (ok. 1½ *min*. przed rozpoczęciem spuszczania miernika) i dość słabej energji mieszania, jest rzeczą możliwą, że wapno mogło nie zdążyć całkiem równomiernie wymieszać się z sokiem w samym mierniku. Do pobierania próbek soku po defekacji wstępnej służyły dwa kraniki: pierwszy, umieszczony na mierniku, w połowie jego wysokości i drugi, umieszczony po zagrzewaczach soku surowego, na komunikacji tłoczącej na defekatory; pierwszy kranik dawał sok zimny (ok. 40° C), drugi — zagrzany (ok. 80° C).

O prawidłowości wykonania defekacji wstępnej, a właściwiej o doda-

niu do soku prawidłowej dawki wapna, sądzono z następujących danych: a) z samego wyglądu soku po zagrzewaczach: w soku, który otrzymał dostateczną dawkę wapna, koloidy, strącone w postaci charakterystycznych dość grubych kłaczków, szybko osiadały na dno naczynia (np. zlewki), a sok nad osadem był klarowny i słomkowo-żółty, słabo zabarwiony; jeżeli sok otrzymał niedostateczną dawkę wapna, — pozostawał mętny i brudno (oliwkowo) zabarwiony, osad nie osiadał lub osiadał bardzo powoli; b) z posiadania przez sok (może być użyty sok niecedzony, zimny lub po zagrzewaczach) *pH*, zbliżonego do 11,0, co rozpoznać się daje zapomocą papierka tymoloftaleinowego, który winien dawać względnie słabe niebieskie zabarwienie; c) z posiadania przez sok pewnej alkaliczności, która przy prawidłowo wykonanej robocie winna wynosić ok. 0,07 — 0,09; alkaliczność oznacza się w zwykły sposób przez mianowanie wobec fenoloftaleiny.

Czas przebywania soku w zagrzewaczach po defekacji wstępnej. Sądząc z doświadczeń, wykonanych przez Spengler'a[1]), przy stosowaniu defekacji wstępnej zimnej, ostateczny wynik oczyszczania soku w dużej mierze zależy od czasu, jaki potrzebny jest do zagrzewania soku przed defekacją główną (gorącą): jeżeli czas ten jest zbyt długi (powyżej 3 — 4 *min.*), to otrzymuje się gorsze soki. Obliczyliśmy więc, ile czasu przebywa sok w zagrzewaczach szybkoprądowych przed defekacją (główną): znaleźliśmy, iż czas ten wynosi zaledwie 1 — 1 ½ *min.* Pod tym więc względem mieliśmy warunki zupełnie odpowiednie do prawidłowego wykonania zimnej defekacji wstępnej. Od czasu do czasu sok po zagrzewaczach, z powodu niedostatecznej ilości oparów (porównaj dalej uwagi, dotyczące wyparki), szedł na defekację (główną) ze zbyt niską temperaturą; odbijało się to zwykle ujemnie na szybkości cedzenia soku na błotniarkach i na jakości błota.

Dodawanie ciekłego SO_2 do soku po defekacji wstępnej uskuteczniano przy użyciu sulfitometrów Teatini'ego w taki sam sposób, jaki to opisaliśmy w sprawozdaniu z dawniejszych doświadczeń naszych, wykonanych w cukrowniach *A* i *B* w 1931/32 r. Używaliśmy 0,014% SO_2, licząc na przerobione buraki.

Robota na defekacji wstępnej, znajdująca się pod stałą kontrolą i nadzorem, szła we wszystkich doświadczeniach naogół równomiernie i dobrze; alkaliczność po defekacji wstępnej w licznych poszczególnych oznaczeniach trzymała się w dopuszczalnych granicach 0,07 — 0,10, a przeciętnie wynosiła 0,08 — 0,09 $g\ CaO/100\ cm^3$.

Defekacja główna, jak o tem już pisaliśmy wyżej, stosowana była przez całą kampanję i we wszystkich doświadczeniach, jako defekacja sucha. Urządzenie defekatorów i sposób wykonania opisane były przez nas szczegółowo już wyżej (Rys. 1). Przypominamy, że w związku z urządzeniem defekatorów, sok dyfuzyjny, przy zwykłej robocie bez defekacji wstępnej (zimnej), przechodził w defekatorach, przed właściwą defekacją suchą, rodzaj defekacji wstępnej (gorącej) sokiem zdefekowanym, pozostającym od poprzedniej defekacji. *Jakość wapna*, która była przez nas od czasu do czasu kontrolowana, była naogół dobra. Wypalano wapno z dwóch gatunków wapniaka: 1) z Kieleckiego marmuru, dającego pierwszorzędne wapno, łatwe prowadzenie pieca i dobry gaz; wapno to stosowano w środku kampanji, i 2) z wapniaka *X*, gorszego, który dawał gorsze

---

[1]) Z. Ver. Deut. Zuckerind., t. **82**, 1932 r., str. 1.

wapno i komplikował prowadzenie pieca; stosowano go na początku i w końcu kampanji. Poza tem cukrownia Sz. stale stosowała kupne wapno, w ilości ok. 0,6% na buraki; wapno to było naogół dobre.

Stała kontrola defekacji głównej polegała na częstem oznaczaniu ogólnej zawartości *CaO* (mianowanie soku $\frac{n}{1}$ *HCl* wobec fenoloftaleiny) w soku ostatecznie zdefekowanym, idącym na saturację. Z otrzymanej w ten sposób zawartości *a g CaO*/100 cm^3 soku (która wynosiła przeciętnie przy zwykłym sposobie ok. 1,0) obliczano rozchód *CaO* na przerobione buraki według łatwego do wyprowadzenia wzoru (uwzględniającego mokrą defekację wstępną i suchą główną). Z drugiej strony, obliczono ogólny rozchód wapna, jako sumę: ilości wapna, użytego w postaci mleka wapiennego na defekację wstępną, i stale dokładnie ważonej ilości wapna palonego, przeznaczonego na suchą defekację główną. Obydwa sposoby oznaczenia ilości wapna dawały dostatecznie zgodne między sobą wyniki, tak iż ogólny rozchód *CaO*, podany w Tablicy I, można uważać za pewny z błędem nie przekraczającym ± 0,05%.

Błotniarki I. Ogólna ich powierzchnia cedząca wynosi 520 m^2 czyli ok. 34,5 m^2/1.000 *q* buraków. Składają się na nią 6 sztuk błotniarek Krooga i 1 Abrahamowska (nowo dostawiona, 80 m^2). Ciśnienie w czasie cedzenia soku — ok. 2,0 — 2,2 *atm*, w czasie przemywania (wodą o temperaturze 60 — 70°) — ok. 2,5 — 3,0 *atm*. Czas cedzenia soku — przeciętnie ok. 1½ *godz*, przemywania (wysłodów ok. 150%) — ok. 13 *min*, czyszczenia ok. 12 *min*. Temperatura soku — ok. 90°. Zawartość cukru w błocie 2,5 — 3,0%. Bieg błotniarek, szybkość cedzenia soku i wygląd błota były pod stałą kontrolą. W y r a ź n e j r ó ż n i c y w r o b o c i e b ł o t n i a r e k w r ó ż n y c h o k r e s a c h d o ś w i a d c z e ń n i e z a u w a ż o n o. Błotniarki przez całą kampanję pracowały prawidłowo, dając dobre błoto, odstające od płócien. Wyjątkiem były krótkotrwałe próby okresów VIII i IX, kiedy, z powodu nadmiernego zmniejszenia ilości wapna przy nieco gorszych burakach, cedzenie było utrudnione. Od czasu do czasu było też nieco gorsze cedzenie, kiedy z powodu braku oparów sok, idący na defekację, a także sok, idący na błotniarki, był niedostatecznie gorący.

Sok po błotniarkach I, z alkalicznością 0,07 — 0,08, szedł na *II saturację węglową*, na której saturowano do alkaliczności 0,012 — 0,015, po błotniarkach II sok szedł na *III saturację siarkową* (aparat L i m p r e c h t'a do ciągłego siarkowania), na której alkaliczność doprowadzano do 0,008 — 0,010. Sok siarkowany, odcedzony na cedzidłach mechanicznych, szedł do przekipiacza i ponownie na cedzidła mechaniczne, poczem — do wyparki.

Opisany sposób wykonania siarkowania soku rzadkiego należy uznać za racjonalny. Na saturacji II (węglowej) sok doprowadzony jest do alkaliczności „naturalnej", tak iż jony wapniowe są prawie całkowicie usunięte, i SO_2 na saturacji III wiąże się z *KOH*, dając K_2SO_3, pozostający w soku. Pomimo nieznacznej ilości spalonej siarki, soki rzadkie ulegały wyraźnemu odbarwieniu, a prócz tego, co ważniejsza, soki w wyparce ulegały słabemu tylko pociemnieniu (ok. 25%, podczas kiedy większość naszych cukrowni ma wzrost zabarwienia soku na wyparce ok. 100%).

Alkaliczności soku rzadkiego i gęstego oraz zawartość s o l i w a p n i o w y c h w tym ostatnim były stale oznaczane. W razie silniejszego spadku

alkaliczności soku gęstego i wzrostu soli wapniowych dodawano odpowiednią ilość sody do mierników soku dyfuzyjnego.

Wyparka cukrowni Sz. jest wyparką trójdziałową, pracującą całkowicie pod ciśnieniem. Opary działu I (t_1 = ok. 125°) grzeją zagrzewacz przed wyparką i przekipiacz, — działu II (t_2 = ok. 115°) — wszystkie warniki, — działu III (t_3 = ok. 102°) — baterję dyfuzyjną, zagrzewacze soku surowego, zagrzewacze po I i po II saturacji. Ogólna powierzchnia ogrzewająca wyparki — $S = 2200\ m^2$ czyli ok. 150 m^2/1000 *q*, a więc wymierzona jest dość skąpo. *Bx* soku gęstego przeciętny wynosił ok. 50° a więc jest zbyt niski. Na każdej prawie zmianie *Bx* soku gęstego ulega perjodycznie znacznym wahaniom, od 45° do 65° *Bx*. Wahania te, podobnie jak i w wielu innych cukrowniach, powodowane są przez nierównomierne zabieranie oparów (z II działu) na warniki. Przy rozpoczęciu nowego waru warnik zabierał tak znaczną ilość oparów z II działu, iż nie wystarczało ich na dogęszczenie soku w III dziale, a przez to brakowało także oparów na zagrzewacze, ogrzewane oparami działu III (zagrzewacze soku surowego, soku po I saturacji). Powodowało to perturbacje w gospodarce cieplnej i wywierało ujemny wpływ na robotę.

Cukier biały i surowy. Jak już o tem pisaliśmy wyżej, cukrownia produkuje jednocześnie cukier biały (ok. $^1/_3$ ogólnej ilości) i cukier surowy (ok. $^2/_3$). Cukrzycę I, o Q=94,5—95,0, — na cukier biały gotuje się wyłącznie z soku gęstego czysto „buraczanego”, bez wsypek i klarówek. Cukrzycę I „surową”, o Q = 91 — 92, gotuje się: z soku gęstego + klarówka + odciek lepszy od cukrzycy I. Cukrzycę ostatniego rzutu, o Q=80 — 81, gotuje się z mieszaniny odcieku gorszego od cukrzycy I + odciek od cukrzycy surowej. Podobnie jak bardzo wiele cukrowni polskich, cukrownia Sz. miała dość często kłopot z gotowaniem i wirowaniem cukrzycy ostatniego rzutu.

Cukier biały, produkowany przez cukrownię Sz., podobnie jak w latach poprzednich, był pierwszorzędnej jakości i białości, i utrzymał się na tym poziomie w czasie wszystkich okresów naszych doświadczeń. Cukier surowy również w czasie wszystkich okresów był dobry i odpowiadał normom. W gotowaniu i wirowaniu poszczególnych cukrzyc w różnych okresach nie zauważono różnicy.

Kontrola roboty: zwykła fabryczna i specjalna nasza. Nie wchodząc (dla oszczędności miejsca) w szczegóły, zaznaczamy tylko, że zarówno kontrola zwykła fabryczna, prowadzona pod kierunkiem starszego chemika p. Inż. M. Molickiego, jako też nasza specjalna kontrola, prowadzona przez p. Inż. M. Werkenthin i p. D-ra St. Molińskiego, przy pomocy jednego z chemików fabrycznych, była niezwykle staranna i systematyczna.

Szczególna uwaga zwrócona była na to wszystko, co dotyczyło i związane było z wykonaniem defekacji i wogóle z oczyszczaniem soku. Zebraliśmy w ten sposób w czasie fabrykacji obfity materjał, który szczegółowo charakteryzował każdy okres naszych doświadczeń. Na zakończenie tego rozdziału dodać trzeba, że robota na warsztacie Szamotulskim prowadzona jest, dzięki znakomitej Dyrekcji i wyborowemu personelowi, wzorowo zarówno pod względem ilościowym (15 000 *q* na dobę, pomimo że pewne stacje przeznaczone są właściwie na robotę 10 000 — 12 000 *q*) jak i pod względem jakościowym (dobra wydajność, piękny cukier biały i surowy).

2. Wyniki doświadczeń fabrycznych.

Nie mamy zamiaru podawać szczegółowo sprawozdania z poszczególnych okresów. Wymagałoby to dużo miejsca, a w rezultacie ostatecznym raczej zaciemniłoby sprawę i zagmatwało wnioski. Pamiętać trzeba, że na warsztacie fabrycznym, nawet zupełnie przyzwoicie prowadzonym, niema prawie zmiany, na której nie zachodziłyby mniejsze lub większe odchylenia od ,,idealnej'' roboty, wpływające na jakość otrzymanych soków i produktów. Omawianie tych przypadkowych odchyleń uważamy za zbyteczne.

Zamiast tego, stwierdzamy przedewszystkiem, że ogólne wyniki roboty na wszystkich stacjach, obserwowane i oceniane według zwykłego fabrycznego szablonu, nie różniły się naogół między sobą w poszczególnych okresach doświadczeń. Wyjątkiem są wspomniane już parokrotnie okresy VIII i IX, kiedy robota szła gorzej; okresów tych nie zaliczamy do właściwych doświadczeń i w dalszem sprawozdaniu nie będziemy ich przytaczali.

W dalszym ciągu podajemy w Tablicach III, IV, V, VI i VII tylko te wyniki analiz, wykonanych przez nas bądź bezpośrednio na warsztacie

TABL. III.

Zabarwienia soków.

Cukr. **Szamotuły** 1932/33.

	Okres	Sposób roboty	% CaO	Zabarwienie		
				Sok I sat.	Sok rzadki	Sok gęsty
A	I	**Zwykły**	1,3	**15,2**	14,8	**18,1**
A	II	Defek. wstępna (bez siarkow.)	1,33	12,7	14,7	18,7
A	III	Teatini	1,33	11,2	10,6	13,1
B	IV	**Zwykły**	1,33	**12,4**	13,1	**15,9**
B	V	Defek. wstępna	1,01	12,6	13,7	16,4
B	VI	Teatini	1,01	12,7	13,1	15,4
B	VII	**Zwykły**	1,32	**13,1**	13,5	**15,5**
C	X	Defek. wstępna	1,17	14,4	14,9	16,9
C	XI	Teatini	1,17	14,1	14,9	18,1
C	XII	**Zwykły**	1,32	**15,4**	15,1	**18,5**

TABL. IV.
Porównanie zabarwień soków, otrzymanych przy defekacji: zwykłej, wstępnej i sposobem Teatini'ego.

Cukr. **Szamotuły** 1932/33 r.

Okresy	Sposób roboty	% CaO	Zabarwienie na 100 Bx		
			Sok I sat.	Sok rzadki	Sok gęsty
I, IV, VII i XII	Zwykły	1,32	14,0	14,1	17,0
II, V, i X	Defekacja wstępna	1,17	13,2	[14,4]	[17,3]
III, VI i XI	Teatini	1,17	12,7	12,9	15,5

fabrycznym, bądź — po kampanji w C. L. C., które dają odpowiedź na pewne subtelniejsze zagadnienia i wątpliwości, związane z naszemi doświadczeniami.

W Tablicy III podajemy, w skrócie, wyniki oznaczeń zabarwienia

TABL. V.
Cukry białe.

Cukrownia **Szamotuły** 1932/33 r.

	Okres	Sposób roboty	% CaO	Zabarw. ogólne	Zabarw. po odsącz.	Mętność	Popiół rozpuszcz.	pH.
A	I	**Zwykły**	1.3	1.26°	**0.18°**	1.08	0.017	7.99
A	II	Defek. wstępna	1.33	1.06	0.16	0.90	0.012	7.78
A	III	Teatini	1.33	1.19	0.20	0.99	0.012	7.53
B	IV	**Zwykły**	1.33	0.88	**0.13**	0.75	0.011	6.93
B	V	Defek. wstępna	1.01	1.00	0.17	0.83	0.013	6.95
B	VI	Teatini	1.01	0.96	0.13	0.83	0.011	7.19
B	VII	**Zwykły**	1.32	0.83	**0.10**	0.73	0.010	7.19
C	X	Defek. wstępna	1.17	1.22	0.17	1.05	0.011	7.62
C	XI	Teatini	1.17	1.20	0.14	1.06	0.012	7.27
C	XII	**Zwykły**	1.32	—	—	—	—	—

(na $100^0 Bx$ w 100 cm^3) soków rzadkich i gęstych, jako przeciętne z licznych analiz, systematycznie wykonywanych przez nas na warsztacie fabrycznym.

Z tablicy tej widzimy, przedewszystkiem, że wyniki tego samego sposobu wykonania defekacji, mianowicie defekacji „zwykłej" z użyciem ok. 1,32% *CaO*, były jednak różne w różnych okresach fabrykacji; jest przytem rzeczą ciekawą, że soki były znacznie mniej zabarwione (a prawdopodobnie wogóle lepsze) w środku kampanji (okresy IV i VII), na początku zaś kampanji (okres I) i w końcu (okres XII) — znacznie silniej zabarwione.

Chcąc bardziej uwypuklić rezultaty wpływu stosowania defekacji wstępnej i sposobu Teatini'ego, podajemy Tablicę IV, w której umieszczone są przeciętne wyniki z kilku okresów: dla defekacji zwykłej (okresy I, IV, VII i XII), dla defekacji wstępnej (II, V, X) i sposobu Teatini'ego (III, VI, XI).

Z danych Tablicy IV wyciągnąć można wniosek, że zarówno sama defekacja wstępna, jako też sposób Teatini'ego dały niższe zabarwienia, pomimo że użyto przy ich wykonaniu nieco mniejszą ilość wapna (przeciętnie 1,17% zamiast 1,32). Jeżeli oprzeć się na zabarwieniu soku I saturacji, to obniżenie zabarwienia wynosi: ok. 6% dla defekacji wstępnej i ok. 9% dla sposobu Teatini'ego, jest więc nieznaczne. Przy porównywaniu soków rzadkich i gęstych defekacja wstępna dała zabarwienie nieco wyższe, niż zwykła; należy to jednak w dużej mierze przypisać przyczynie przypadkowej, mianowicie tej okoliczności, że w okresie II (defekacji wstępnej) zatrzymane zostało siarkowanie soku rzadkiego. Zabarwienie soków rzadkich (13^0 — 14^0 St.) należy uznać za wyższe od osiąganego przez większość cukrowni polskich (8^0 — 10^0 St.), przy użyciu jednak 2,0 — 2,25% *CaO*. Natomiast zabarwienie soków gęstych jest raczej niższe, aniżeli w większości cukrowni polskich; godny jest uwagi nieznaczny wzrost zabarwienia w wyparce (25%), znajdujący wytłumaczenie w szybkim przepływie soku przez wyparkę (10 — 15 *min*) i w racjonalnem siarkowaniu soku rzadkiego.

W Tablicy V podajemy analizy cukrów białych. Przeciętne próbki cukrów z poszczególnych okresów zebrane były bardzo starannie z próbek, pobieranych systematycznie z każdego waru. Analizy wykonane były w C.L.C. przez pp. inżynierów J. Zaleskiego, A. Młynarskiego i T. Pietrzykowskiego, którzy wykonali również przytoczone niżej analizy cukrów surowych, soków gęstych i cukrzyc. Oznaczenia zabarwienia wykonane były spektrofotometrycznie i przeliczone na stopnie Stammer'a; „zabarwienie ogólne" odpowiada roztworowi niesączonemu i podaje sumę „mętności" i właściwego „zabarwienia"; „zabarwienie po odsączeniu" odpowiada roztworowi, odsączonemu przez sączek membranowy; „mętność" jest różnicą zabarwienia ogólnego i zabarwienia po odsączeniu. Popiół oznaczano konduktometrycznie, jest to więc popiół tylko rozpuszczalny. *pH* oznaczano potencjometrycznie.

Z danych Tablicy V widzimy przedewszystkiem, że wszystkie cukry białe z całej kampanji są pierwszorzędnemi kryształami, dorównywującemi lub nawet prześcigającemi polski typ wzorcowy z 1928 r. Są one też znacznie lepsze od badanych w poprzednim roku cukrów białych cukrowni A i B, których zabarwienie wynosiło ok. $0{,}5^0$ St. Wysoką jakość cukrów Szamotulskich można było wyróżnić już „na oko", przy porównaniu ze wzorcami i z różnemi cukrami. Wysoką jakość cukrów białych należy w znacznej mierze przypisać temu faktowi, że są one zgotowane wyłącz-

nie z soków „buraczanych", bez klarówek. Zawartość popiołu rozpuszczalnego również musi być uznana za niską.

Różnice w zabarwieniu i w zawartości popiołu dla cukrów z poszczególnych okresów są zupełnie nieznaczne, co stoi zapewne w związku z ich ogólną wysoką jakością i może zależeć od innych przyczyn, a nie od sposobu wykonania defekacji. Według zabarwienia i mętności cukry z etapu *B* (środek kampanji) są nieco lepsze, aniżeli z etapów *A* (początek) i *C* (koniec kampanji). Mamy tu więc to samo zjawisko, któreśmy zauważyli w zabarwieniach soków gęstych. Zawartości popiołu są mniej więcej jednakowe dla wszystkich okresów, za wyjątkiem okresu I.

Oznaczenia *pH* cukrów białych wykonano specjalnie dokładnie ze względu na wypowiadaną w pewnych sferach obawę, iż cukry otrzymane sposobem Teatini'ego nie są tak alkaliczne, jak otrzymane zwykłym sposobem. Z danych Tablicy V widzimy, że *pH* badanych cukrów wahało się w granicach ok. 7,0 — 8,0, przyczem trudno jest dopatrzeć się związku między *pH* i sposobem wykonania defekacji.

TABL. VI.

Cukry surowe.

Cukrownia **Szamotuły** 1932/33 r.

	Okres	Sposób roboty	% CaO	Popiół	Q	Rd.	Zabarw.	*CaO mg*	*mg. Cu*	pH
A	I	**Zwykły**	1,3	**0,75**	97,5	92,4	23,3°	14	37	8,04
A	II	Defek. wstępna	1,33	0,69	97,9	93,0	22,6	11	36	8,35
A	III	Teatini	1,33	0,75	97,7	92,5	20,4	11	38	8,42
B	IV	**Zwykły**	1,33	**0,80**	97,5	92,0	22,8	16	36	8,46
B	V	Defek. wstępna	1,01	0,81	97,5	91,7	25,1	17	39	8,25
B	VI	Teatini	1,01	0,87	97,4	91,5	23,5	16	38	8,60
B	VII	**Zwykły**	1,32	**0,90**	97,3	91,2	23,3	13	38	8,46
C	X	Defek. wstępna	1,17	0,90	97,3	91,2	32,8	14	45	8,39
C	XI	Teatini	1,17	0,92	97,4	91,0	34,9	22	43	8,39
C	XII	**Zwykły**	1,32	**0,90**	97,4	91,2	35,6	14	38	8,25

W Tablicy VI podane są analizy cukrów surowych ze wszystkich okresów doświadczalnych. I tu zrobić można przedewszystkiem ogólną

TABL. VII.

Soki gęste i cukrzyce

(na 100° Bx).

Środek kampanji. Cukr. **Szamotuły** 1932/33 r.

Okres	Sposób roboty	% CaO	Soki gęste Q	Popiół	Zabarw.	CaO mg.	Cu mg.	Cukrzyce I Q	Popiół	Zabarw.	CaO mg	Cu mg	Cukrzyce surowe Q	Popiół	Zabarw.	CaO mg.	Cu mg
IV + VII	**Zwykły**	1,33	93,8	1,89	17,9	22,2	73,1	94,7	1,76	26,8	27,2	51	92,5	2,63	65	47	47
V	Defek. wstępna	1,01	93,9	1,84	21,5	26,3	67,6	95,1	1,66	34,7	27,8	51	92,5	2,62	70	46	54
VI	Teatini	1,01	94,1	1,91	18,5	28,8	73,3	94,4	1,78	28,0	29,0	52	92,2	2,89	69	47	45

uwagę, że jakość cukrów surowych przez całą kampanję była dobra. Dalej zauważyć się daje, że w miarę biegu kampanji jakość cukrów stopniowo nieco się obniża. Mamy więc:

	Popiół	*Q*	Rendement	*CaO*
w etapie A	0,73	97,7	92,6	0,012
,, B	0,84	97,42	91,6	0,015
,, C	0,91	97,37	91,1	0,017

Zabarwienie w etapach *A* i *B*, we wszystkich ich okresach, jest prawie jednakowe. W etapie *C* (koniec kampanji) zabarwienie jest znacznie wyższe, co częściowo wytłumaczone być może niższym spółczynnikiem czystości cukru, częściowo zaś — gorszą jakością buraków i soków w tym etapie. Również wzrasta nieco zawartość soli wapniowych, która wogóle jest niska.

Wszystkie cukry są alkaliczne na fenoloftaleinę i nie zawierają cukru przemienionego.

Wyraźnego związku między sposobem wykonania defekacji i jakością cukru surowego wykryć nie można.

W Tablicy VII przytoczone są szczegółowe analizy soków gęstych i cukrzyc z etapu *B*, t. j. ze środka kampanji, kiedy, sądząc z przytoczonych dotychczas tablic, robota szła najlepiej. Zwykły sposób roboty obejmuje okresy IV i VII, dla których podane są przeciętne liczby. Rozpatrzenie danych tej Tablicy, — połączone z uwzględnieniem tego faktu, iż przy defekacji zwykłej stosowano więcej wapna (1,33%), niż przy defekacji wstępnej i sposobie Teatini'ego (1,01), — pozwala wnioskować, iż sposób Teatini'ego miał nieznaczną przewagę nad samą defekacją wstępną i nad zwykłą defekacją.

3. Ogólne wnioski z doświadczeń Szamotulskich.

Za najważniejszy wniosek praktyczny, jaki można wyciągnąć z doświadczeń, wykonanych przez nas — z dużym nakładem czasu i pracy —

w cukrowni Sz., uważamy ten, iż raz jeszcze udowodnione przez nas zostało, iż można pracować, — bez wyraźnego uszczerbku dla jakości roboty, otrzymując normalne dobre soki, produkty i cukry, — ze znacznie mniejszą ilością wapna, niż to czyni większość cukrowni polskich, stosujących 2 — 2,25% wapna.

Cukrownia Sz. zużyła w czasie kampanji 1932/33 r. przeciętnie 1,25% CaO na 100 cz. buraków, stosując: przy ,,zwykłej" robocie (t. j. przy defekacji suchej, wykonanej w specjalny sposób) — 1,33% CaO, a przy defekacji wstępnej i sposobie Teatini'ego, w pewnych okresach (V i VI), nawet 1,0% CaO.

Możność osiągnięcia dobrego oczyszczenia soków i dobrego błota przy użyciu tak względnie małej ilości wapna, jak 1,3%, i przy ,,zwykłym" (dla cukrowni Sz.) sposobie wykonania defekacji, skłonni jesteśmy, po starannem rozważeniu wszystkich okoliczności, przypisać praktykowanemu w tej cukrowni sposobowi wykonania defekacji, a więc:

albo temu, że to była defekacja sucha, albo temu, że przez pozostawianie w defekatorach części soku zdefekowanego osiągano rodzaj defekacji wstępnej, albo obydwu tym przyczynom razem wziętym.

Otrzymywanie przy defekacji suchej lepszego oczyszczenia i cedzenia soków, aniżeli przy zwykłej mokrej, mogliśmy, ogólnie biorąc, przypisywać dwóm czynnikom:

a) temu, że przy defekacji suchej wapno ulega lasowaniu i wymieszaniu z sokiem stopniowo, tak że może mieć miejsce rodzaj defekacji wstępnej[1]), i

b) temu, że przy defekacji suchej więcej wapna przechodzi do roztworu (np. 0,40 — 0,45 g CaO/100 cm^3 soku), aniżeli przy mokrej (0,20 — 0,25 g); fakt ten wskazany był już dawno przez Claassen'a, a w cukrowni Szamotulskiej potwierdzony przez p. J. Szyfera, a ostatnio przez nas.

Defekacja wstępna (zimna) i sposób Teatini'ego dały w cukrowni Sz. pewną poprawę jakości soków w porównaniu z defekacją ,,zwykłą", jednakże poprawa ta była nieznaczna, mniejsza, aniżeli ta, której należało się spodziewać, sądząc np. z wykonanych przez Spengler'a doświadczeń porównawczych z mokrą defekacją główną. Przypisać to należy, zapewne, praktykowanemu w Szamotułach, jako ,,zwykły", sposobowi wykonania defekacji głównej, który, jak o tem dopiero co pisaliśmy, posiada wyraźne zalety w porównaniu ze zwykłą defekacją mokrą.

Część II.

DOŚWIADCZENIA LABORATORYJNO-TECHNICZNE.

Prof. K. Smoleński, inż. M. Werkenthin i dr. St. Ziemiński.

Doświadczenia fabryczne, wykonane w latach 1931/32 i 1932/33, doprowadziły nas do przekonania, iż istnieją takie sposoby wykonania defekacji, które dają lepsze wyniki co do oczyszczania soków i szybkości cedzenia, aniżeli zwykła defekacja mokra, i że sposoby te zasługują na dalsze badanie. Z drugiej strony, doszliśmy, już nawet dawniej, do przekonania, że do dokładnego i ostatecznego wyjaśnienia względnej wartości różnych sposobów oczyszczania soków odpowiedniejsze są, zamiast do-

[1]) Ten czynnik nie odgrywał, zapewne, roli w cukrowni Sz. wobec tego, że wapno palone stykało się na defekacji nie z surowym sokiem dyfuzyjnym, lecz z sokiem już częściowo zdefekowanym.

świadczeń fabrycznych, doświadczenia laboratoryjne, prowadzone na małą skalę. Doświadczenia fabryczne przy wypróbowaniu różnych sposobów oczyszczania mają tę stronę ujemną, że skład soku dyfuzyjnego jest różny w poszczególnych doświadczeniach; nie sposób jest też utrzymać jednakowemi w poszczególnych doświadczeniach licznych czynników, biorących udział w oczyszczaniu soków.

Licząc się z tem wszystkiem, po ukończeniu doświadczeń Szamotulskich zdecydowaliśmy przejść do ściślejszych doświadczeń laboratoryjnych, w których różne sposoby wykonania defekacji porównane być mogą przy użyciu tego samego soku dyfuzyjnego.

Dla nadania doświadczeniom laboratoryjnym wartości technologicznej należy: a) prowadzić je na skalę nie nazbyt znów małą, b) zachować warunki wykonania poszczególnych procesów i konstrukcję naczyń — możliwie zbliżone do stosowanych w fabryce, c) zachować w czasie doświadczeń wszystkie czynniki, za wyjątkiem jednego zmiennego, możliwie ściśle jednakowemi, a przez to uzyskać odtwarzalność doświadczeń.

Głównym celem doświadczeń laboratoryjnych, wykonanych w 1932/33 r., było porównanie między sobą: 1) defekacji mokrej zwykłej, 2) defekacji suchej, 3) zastosowania defekacji wstępnej i 4) sposobu Teatini'ego.

W trakcie rozpoczęcia naszych doświadczeń (styczeń 1933 r.) zapoznaliśmy się z treścią nowej pracy d-ra Spengler'a[1]), w której dochodzi on do wniosku, że defekacja sucha daje lepsze wyniki co do oczyszczania soków i szybkości cedzenia, aniżeli zwykła mokra, wyniki zbliżone do tych, jakie daje defekacja wstępna. Tę przewagę defekacji suchej przypisuje Dr. Spengler temu faktowi, że podczas defekacji suchej zachodzi sama przez się defekacja wstępna. Jak już o tem była mowa w pierwszej części pracy, do podobnych wniosków doszliśmy, na własną rękę, w czasie doświadczeń Szamotulskich.

1. Sposób wykonania doświadczeń laboratoryjno-technicznych.

Należyte zorganizowanie tych doświadczeń, zadanie pozornie zupełnie łatwe, okazało się dość trudnem do wykonania i zajęło nam parę tygodni czasu, tak iż systematyczne doświadczenia rozpoczęliśmy dopiero 5 lutego (1933 r.). Nawet w doświadczeniach laboratoryjnych nie mogliśmy, oczywiście, osiągnąć całkowitej odtwarzalności dla zespołu wszystkich naszych doświadczeń, obejmującego różnorodne sposoby wykonania defekacji. Nawet w laboratoryjnych doświadczeniach, wobec niemożności przechowania soku dyfuzyjnego przez zbyt długi czas, można było wykonać ściśle z tym samym sokiem tylko kilka doświadczeń („serję" doświadczeń), następne kilka doświadczeń, z konieczności, musiały być wykonane z innym sokiem. Należało tak układać doświadczenia, ażeby każda serja dawała odpowiedź na jakieś jedno pytanie, a przez umiejętne kombinowanie seryj między sobą — uzyskać bardziej ogólne odpowiedzi. Poszczególne zagadnienia winny być zbadane w wielokrotnem powtórzeniu, przy użyciu różnych soków dyfuzyjnych, w celu przekonania się, czy zmiana jakości soku nie odmienia względnej wartości porównywanych sposobów. Do każdej serji doświadczeń należałoby wprowadzić pewien,

---

[1]) O. Spengler, F. Tödt, St. Böttger. Weitere Untersuchungen über Saftreinigung, insbesondere über Trocken- und Nassscheidung. Zeit. Ver. deutsch. Zuckerind. **82**, 1932, str. 617.

jeden i ten sam, wybrany sposób, np. zwykłą defekację mokrą. Wskazanym wymaganiom staraliśmy się zadośćuczynić, ale w tej pierwszej naszej laboratoryjnej ,,kampanji'', przyznać to trzeba, niezawsze potrafiliśmy być im wiernymi do końca.

1) Pierwszą troską naszą było *przechowanie buraków* bez wyraźnej zmiany, a tem bardziej, oczywiście, bez psucia się lub gnicia, w przeciągu długiego czasu, bo od listopada aż do końca marca; nie było to tak łatwe, szczególniej w lutym — marcu, kiedy faktycznie wykonane były doświadczenia.

Mieliśmy buraki z dwóch ,,plantacyj'', otrzymane w podarunku od cukrowni J. i D., razem około 3 tonn. Dyrekcjom obydwóch cukrowni składamy serdeczne podziękowanie.

Z zadania przechowania buraków wyszliśmy obronną ręką, czego najlepszym dowodem może być to, że zawartość cukru w krajance, która w połowie stycznia wynosiła 20%, utrzymała się prawie bez zmiany na tym samym poziomie aż do 22 marca. Również zawartość cukru przemienionego w soku dyfuzyjnym, wogóle bardzo niska, pozostawała prawie bez zmiany aż do końca doświadczeń. Poza tem buraki zaczęły się wyraźniej zmieniać dopiero w połowie marca, kiedy wystąpiła (przedwcześnie) zupełnie ciepła pogoda.

Cóżeśmy robili, ażeby dobrze przechować buraki? W czasie mrozów okrywaliśmy nasze maleńkie kopce słomą lub matami i ziemią; w razie ciepłej pogody na dzień okrywaliśmy matami, a odkrywaliśmy na noc. Codziennie kontrolowaliśmy temperaturę w kopcach, która wynosiła przeważnie ok. 1⁰ — 3⁰. Buraki przed złożeniem w kopce były przesortowane, starannie obcięte i wymyte, przyczem do ostatniej wody przy myciu dodano 1% formaliny, jako antyseptyka. Do przerobu brano tylko zupełnie zdrowe (na oko) buraki i wycinano nadpsute części (główkę, ogon). Wreszcie, w ostatnim tygodniu, kiedy zapanowała zupełnie ciepła pogoda, chłodzono buraki lodem!

2) Bardzo ważną sprawą było *otrzymanie* ,,prawidłowego'' *soku dyfuzyjnego*, wytworzonego w warunkach, możliwie zbliżonych do fabrycznych. Do otrzymywania soku dyfuzyjnego posłużyła nam bateryjka dyfuzyjna Cukrowniczej Stacji Doświadczalnej Zakładu Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej[1]). Ażeby dać pojęcie o skali tej fabryczki, przytaczamy następujące cyfry: objętość dyfuzora — 9 *l*, liczba dyfuzorów — 12, ładunek dyfuzora — ok. 5 *kg*; przerób na godzinę — ok. 50 *kg* buraków, — na dobę ok. 12 *q*. Według tych danych fabryczka ta pracuje mniej więcej w skali $^1/_{1000}$ rzeczywistej cukrowni o średnio dużym przerobie. Fabryczka posiada krajalnicę Paschen'owską o dostatecznej sprawności. Buraki cukrowni J., z któremi głównie pracowaliśmy, okazały się mocno drzewiastemi. Dzięki starannemu ostrzeniu noży i krajaniu grubszej krajanki potrafiliśmy dać sobie z niemi radę. Zorganizowanie prawidłowej roboty na dyfuzji kosztowało nas początkowo dużo wysiłków. Jednakże, po kilkudniowych ćwiczeniach, personel dyfuzyjny, na czele którego stał p. inż. M. Molicki, opanował całkowicie robotę, tak że od chwili przystąpienia do właściwych doświadczeń i aż do ich końca baterja dyfuzyjna pracowała przez cały czas regularnie i równomiernie. Największego wysiłku wymagało utrzymanie w karbach temperatury poszczególnych naczyń: wobec małej pojemności dyfuzorów i kaloryzatorów krótkotrwała nawet nieuwaga prowadziła (początkowo często) do przegrzania lub wyziębienia soku. W celu ułatwienia regulowania temperatury ustawiliśmy: wentyl redukcyjny na głównej komunikacji parowej baterji, bardzo precyzyjne wentylki parowe na poszczególnych kaloryzatorach, wreszcie samoczynną sygnalizację przekroczenia maksymalnej temperatury[2]). Ażeby dać pojęcie o robocie baterji, podajemy tu kilka cyfr. Czas obiegu baterji wynosi 1 *godz* do 1 *godz* 15 *min*, czas podbierania

---

[1]) Prof. K. Smoleński i Adj. A. Siwicki. W sprawie Cukrowniczej Stacji Doświadczalnej w Politechnice Warszawskiej. Komunikat V-ty. Gazeta Cukr. **72**, 1933, str. 85.

[2]) Sygnalizacja ta, pomysłu i wykonania pp. inż. St. Hulanickiego i R. Krzętowskiego, zabezpieczała nas przynajmniej od zbytniego przegrzania baterji; w razie ogrzania się soku w któremkolwiek naczyniu powyżej wyznaczonej maksymalnej temperatury zapalała się czerwona lampka i ukazywał się numer odpowiedniego naczynia. Urządzenie to mogłoby znaleźć zastosowanie i w rzeczywistej fabryce.

świeżego dyfuzora 2 — 2,5 *min*, czas odciągania — 3 — 3,5 *min*. Ładunek dyfuzora — 4,8 *kg*, odciąg soku 5,5 *l* — 5,7 *l*. Temperatura wody na baterję — ok. 50°, temperatura odciąganego soku — ok. 40°, maksymalna temperatura w baterji — 82°. Przy zawartości cukru w krajance ok. 20% i przy odciągu 120 — 125% wagowych (gruba krajanka, drzewiaste buraki), zawartość cukru w wysłodkach wynosiła zwykle 0,5 — 0,7%. Sok dyfuzyjny posiadał: Bx — ok. 17,0 i Q — ok. 90 — 90,5. Zawartość cukru przemienionego była przez cały czas nieznaczna: 10 *g* soku dawało 40 — 50 *mg Cu* (ilość ta dopiero w połowie marca wzrosła do 70 *mg Cu*). *pH*, oznaczane potencjometrycznie, wynosiło 6,5 — 6,6; w cukrowniach znajdujemy zwykle 6,2 — 6,4; wyższe *pH* w naszych doświadczeniach przypisać można niezwykłej czystości roboty (o czem będziemy jeszcze mówili szczegółowiej), wykluczającej, prawdopodobnie, lub ograniczającej działalność drobnoustrojów. Dla charakterystyki jakości soku oznaczaliśmy też jego przewodnictwo, przeliczając je (warunkowo) na popiół; znaleźliśmy dla soków z poszczególnych doświadczeń dość znaczne różnice zawartości popiołu i doszliśmy do przekonania, że przewodnictwo dość dobrze charakteryzuje wartość soku dyfuzyjnego: soki surowe o wyższem przewodnictwie dawały gorsze soki oczyszczone.

3) Następną sprawą, bardzo ważną dla naszych doświadczeń, była sztuka *przechowania* otrzymanego *soku dyfuzyjnego*. To przechowanie soku było konieczne z kilku względów. Gdybyśmy równolegle prowadzili otrzymywanie soku dyfuzyjnego i oczyszczanie soku według różnych sposobów, mielibyśmy dla poszczególnych sposobów sok o odmiennym składzie. Ażeby mieć dla różnych sposobów ściśle taki sam sok, należało: przedewszystkiem zebrać dostatecznie duży zapas soku, a wtedy dopiero rozpoczynać doświadczenia. Przy ograniczonej liczbie pracowników, która prowadziła doświadczenia (5 — 6 osób), przyjęliśmy następujący system roboty: każda „serja" doświadczeń zajmowała 3 dni, pierwszy dzień szedł na otrzymanie soku dyfuzyjnego, drugi — na doświadczenia nad oczyszczaniem soku, trzeci — na wykonanie analiz. Porcja soku, otrzymana pierwszego dnia, w ilości ok. 50 *l*, musiała być przechowywana ok. 30 godzin, a w razie nieudania się części doświadczeń i konieczności ich powtórzenia, niekiedy, do 50 godzin. Sok winien był być przechowany w taki sposób, ażeby nie uległ najmniejszej zmianie; wymagania, które musieliśmy w tym kierunku stawiać, musiały być bardzo surowe, chodziło bowiem o doświadczenia, dla których poważną rolę mogły odgrywać bardzo nieznaczne choćby zmiany chemicznego składu soku, a nawet zmiana cech fizyko-chemicznych, np. zmiana stopnia rozproszenia koloidów. Do nadania sokowi odpowiedniego stopnia trwałości doszliśmy przez zastosowanie następujących środków. Przedewszystkiem, zachowywaliśmy jak największą c z y s t o ś ć w robocie baterji dyfuzyjnej. Po każdorazowem ukończeniu roboty i wyładowaniu naczyń następowało staranne ich mycie i dezynfekowanie całej baterji (naczyń, kaloryzatorów, przewodów) 1% formaliną. Również bardzo starannie czyszczona była i dezynfekowana krajalnica. W czasie pracy baterji całe pomieszczenie było dezynfekowane od czasu do czasu przez rozpylanie 0,5% formaliny i t. p. Sok, wchodzący do mierników z temperaturą ok. 35° — 40°, bardzo, niestety, odpowiednią dla rozwoju większości drobnoustrojów, odrazu był chłodzony do temperatury ok. 15° chłodniczką, ustawioną w mierniku; prócz tego do miernika przed nabraniem soku wlewano, jako antyseptyk, *toluol* w ilości 1 cm^3 na litr soku. Sok z miernika spuszczany był zaraz do specjalnego zbiornika, służącego do przechowania soku. Było to odpowiednio przerobione duże naczynie do przewożenia mleka. Napełnianie naczynia sokiem i pobieranie soku do doświadczeń było wykonywane aseptycznie; do pobierania sok wypychano sprężonem powietrzem, przechodzącem przez filtr z watą. Naczynie umieszczone było w beczce, wypełnionej lodem, tak iż sok przechowywany był w temperaturze 0°. Niezmienialność soku stwierdziliśmy w ten sposób, że oznaczaliśmy w nim: polaryzację, cukier przemieniony, *pH* i przewodnictwo zaraz po nabraniu soku do zbiornika i w 48 lub 72 godziny później. Skład soku nie ulegał prawie żadnej dostrzegalnej zmianie, np. *pH* z 6,64 przechodziło na 6,69, lub z 6,55 na 6,58; cukier przemieniony z 48 *mg Cu* na 54 *mg*. Ponieważ zaś faktyczny czas pobierania próbek soku do doświadczeń nie przekraczał 8 — 10 *godz*, możemy więc ręczyć, że wszystkie doświadczenia jednej serji wykonane były z sokiem o takim samym składzie. Trudniej jest odpowiedzieć z całą pewnością na pytanie, czy sok, otrzymywany przez nas z małej doświadczalnej baterji dyfuzyjnej, był rzeczywiście sokiem, zupełnie analogicznym do otrzymywanego w prawdziwej cukrowni, tem bardziej, że pracowaliśmy w lutym i marcu, kiedy, pomimo dobrego przechowania buraków, skład soku mógł już być inny, aniżeli np. w listopadzie. Uspokajamy się myślą, że warunki otrzymania soku (opisane wyżej) i skład soku, o ile był on poznany przez wykonane oznaczenie analityczne, były analogiczne do fabrycznych. Zresztą i w cukrowniach mamy dużą różnice w składzie soków dyfuzyjnych w różnych fabrykach i w różnym czasie.

4) *Oczyszczanie soków*, po głębszem rozważeniu sprawy, postanowiliśmy, z różnych względów, wykonywać nie w doświadczalnej fabryczce ($^1/_{1000}$ naturalnej wielkości), lecz w aparaturze jeszcze bardziej minjaturowej, w „mikro-fabryczce", urządzonej przez nas niezależnie od „dużej" doświadczalni. W fabryczce doświadczalnej mamy defekatory i saturatory na roboczą pojemność ok. 15 *l*, dość duże błotniarki, czterodziałową wyparkę i t. d. W „mikrofabryczce" urządziliśmy się na przerób w każdem doświadczeniu 3 *l* soku dyfuzyjnego.

Oczyszczanie soku obejmowało: defekację, saturację I, cedzenie, saturację II, cedzenie, zagęszczenie na sok gęsty. Do wykonania defekacji i saturacji I służyły kociołki, zaopatrzone w energicznie działające mieszadła (propellerowe) i w urządzenie do ogrzewania gazem lub parą, w bełkotki do saturacji, termometry etc. Saturowaliśmy czystym CO_2 z bomby, regulując dopływ gazu zapomocą fleometrów; do rozpoznania ostatecznej alkaliczności używaliśmy papierków tymoloftaleinowych i „Kappusów". Czas trwania każdej czynności był kontrolowany zapomocą sekundomierza. Używaliśmy przez cały czas tego samego wapna palonego, wyborowego gatunku, wypalonego z marmuru kieleckiego[1]). Mleko wapienne przyrządzaliśmy zawczasu do każdej serji doświadczeń i oznaczaliśmy w niem dokładnie zawartość CaO. Do wykonania defekacji suchej służył „koszyczek" z siatki mosiężnej, w kształcie pionowo umieszczanej w soku „kiełbasy". Koszyczek, naładowany wapnem w drobnych kawałkach, w odpowiednim momencie zanurzany był do soku i umocowywany nieruchomo.

Po ukończeniu saturacji i zagrzaniu soku do 90° następowało bezpośrednio cedzenie 2,5 *l* gotowego soku w specjalnych *„lejach"*, wzorowanych na ssawkowych lejkach Büchnera, przeznaczonych do cedzenia pod próżnią. Przeznaczeniem tych lejów było nietylko oddzielenie soku od błota, ale także oznaczenie względnej szybkości cedzenia. Leje, wykonane z mosiądzu, w rodzaju lejków do sączków membranowych, składały się z dwóch części, łączonych z sobą, po założeniu powierzchni cedzącej (specjalnej bibuły z wkładką z tkaniny), zapomocą kilku śrub. Górna część, zbiornik do nalewania soku, posiadała podwójne ścianki, pomiędzy któremi cyrkulowała gorąca woda, ogrzewana w specjalnym grzejniku — wszystko to w celu utrzymania w czasie cedzenia stałej temperatury. Naczynie, do którego cedzono pod próżnią (kolba ssawkowa), zaopatrzone było w znaki na poziomie, odpowiadającym dokładnie 2 *l* odcedzonego soku. W celu utrzymania przez cały czas cedzenia jednakowej próżni (cedziliśmy stale pod próżnią 40 *cm* sł. *Hg*) łączyliśmy kolbę ssawkową ze specjalnym regulatorem próżni. Po ukończeniu cedzenia przemywaliśmy błoto zawsze jednakową ilością wody (o temperaturze 80°) dopasowaną do ilości użytego CaO.

Sok odcedzony szedł po zagrzaniu do 90° na saturację II, a po niej, zagrzany ponownie do 95° — na cedzenie pod próżnią. Zagęszczanie soku odbywało się, w szklanej kolbie, ogrzewanej na łaźni ze słoną wodą (temperat. do 110°); kolba zaopatrzona była w skraplacz i połączona z pompą próżniową; odparowywano pod próżnią 60 — 65 *cm* sł. *Hg*. Aparat wyparny zaopatrzony był w urządzenie rurkowe, pozwalające w każdym momencie na pobranie z pod próżni, bez przerywania odparowywania, maleńkiej próbki soku do oznaczenia Brixa (refraktometrem).

Sposób wykonania oczyszczania. Opiszemy tu sposób wykonania roboty przy zwykłej mokrej defekacji; wykonanie odmiennych sposobów defekacji zaznaczone będzie przy opisie odpowiednich doświadczeń.

3 *l* soku dyfuzyjnego o Bx = 16 — 17, pobrane ze zbiornika, wlewano do defeko-saturatora i, uruchomiwszy mieszadło, ogrzewano do 80°, na co szło przeciętnie 10 — 12 *min.* Wlewano uprzednio przygotowaną porcję mleka wapiennego o gęstości ok. 15° Bé i defekowano w 80° w przeciągu 10', poczem saturowano w tej samej temperaturze do alkaliczności ok. 0,07; czas saturowania wynosił, zależnie od ilości użytego wapna, 5 — 10 *min.* Każdy sposób wypróbowany był dla trzech dawek wapna: dużej, wynoszącej 2,4% na buraki, średniej — 1,8% i małej — 1,2% CaO.

---

[1]) Wapna dostarczyły nam Zakłady Wapienne „Kadzielnia" pod Kielcami, którym na tem miejscu dziękujemy.

Po ukończeniu defekacji oznaczano w soku: 1) ogólną zawartość *CaO*, *g*/100 *cm*^{3}; znaleziona z mianowania cyfra dobrze zgadzała się z obliczoną z ilości dodanego wapna, 2) ilość rozpuszczonego *CaO* czyli alkaliczność odcedzonego na gorąco soku; przy defekacji mokrej i temperaturze defekacji 80^0 znajdowaliśmy rozpuszczonego *CaO* (a właściwie alkaliczność odcedzonego soku) równą 0,20 — 0,25 *gCaO*/100 *cm*^{3}. Koniec saturacji rozpoznawano: ze znacznego zmniejszenia się pienienia soku, z szybkiego osiadania błota, a także z zabarwienia papierka tymoloftaleinowego, poczem ostatecznie ustalano alkaliczność mianowaniem. Po ukończeniu saturacji sok ogrzewano do 90^0 (co trwało 3 *min*), odbierano 2,5 *l* gotowego soku i przelewano zaraz do przygotowanego ,,leja''; w czasie cedzenia utrzymywano temperaturę płaszcza ok. 80^0 i próżnię ok. 40 *cm* sł. *Hg*. Zapomocą sekundomierza oznaczano dokładnie czas cedzenia 2 *l* soku. Odcedzano sok do końca i przemywano 180 — 300 *cm*^{3} wody (zależnie od ilości użytego wapna) w kilku porcjach, temper. wody — 80^0. Odcedzony sok, którego temperatura spadała tymczasem do ok. 60^0, szedł na II saturację, gdzie zagrzewano go do 90^0 (ok. 5 — 6 *min*), odsaturowywano do alkaliczności ok. 0,015 (1,5 — 2 *min*), zagrzewano do 95^0 (ok. 2 *min*) i odcedzano na lejku Büchnera. 1,5 *l* soku rzadkiego zagęszczano w opisanym wyżej aparacie do 60^0 Bx, na co zużywano ok. 1 *godz* 20 *min*; gorący jeszcze sok gęsty odcedzano pod próżnią po dodaniu celitu.

Każde doświadczenie dublowano, przyczem najważniejszą część roboty, wykonanie defekacji i saturacji, prowadziło — niezależnie od siebie — dwóch eksperymentatorów.

Analizy wykonywano na trzeci dzień każdej serji doświadczeń. Oznaczano dla soku I saturacji i soku rzadkiego: Bx, zabarwienie (dwóch eksperymentatorów), alkaliczność, sole wapienne; dla soku gęstego, prócz tego, polaryzację, spółcz. czystości i popiół metodą konduktometryczną.

2. Wyniki doświadczeń laboratoryjno-technicznych.

Wszystkiego w przeciągu czasu od 5 lutego do 15 marca zdołano wykonać 9 seryj doświadczeń. Każda serja obejmowała 6 doświadczeń, wykonanych podwójnie czyli 12 prób. Ponieważ każdy sposób wykonania defekacji był zwykle próbowany z trojaką ilością wapna (2,4%, 1,8% i 1,2%), więc każda serja dotyczyła zwykle dwóch różnych sposobów wykonania defekacji.

Wykonane 9 seryj bynajmniej nie wyczerpują całokształtu zamierzonych przez nas doświadczeń. Eksperymenty nasze musiały być zakończone 15.III z powodu rozpoczynającego się psucia buraków.

Mamy zamiar uzupełnić nasze doświadczenia, kontynuując je w 1933/34 r., w którym rozpoczniemy swoją ,,kampanję'' znacznie wcześniej (prawdopodobnie w grudniu, zaraz po ukończeniu prawdziwych kampanij w cukrowniach).

Wyniki wykonanych dotychczas doświadczeń, dla większej ich koncentracji i zaoszczędzenia miejsca, podane są w znacznym skrócie, w postaci Tablic, uwzględniających tylko najważniejsze dane.

1. *Wpływ ilości wapna przy zwykłej mokrej defekacji* ilustruje Tablica VIII, podająca wyniki przeciętne z 4 seryj doświadczeń (I, III, IV, VI). Stosowano, licząc na objętość soku: 2,0%, 1,5% i 1,0% *CaO*, czyli w procentach na buraki: 2,4%, 1,8% i 1,2%. Sposób wykonania oczyszczania opisany był nieco wyżej. W Tablicy mamy, przedewszystkiem, podany czas cedzenia, potrzebny do otrzymania 2 *l* odcedzonego soku. Pomimo

TABL. VIII.

Wpływ ilości wapna.

(przeciętna z 4 seryj).

Defekacja **zwykła mokra.**

% CaO na wagę buraków	Czas cedzenia po I satur.	Sok rzadki, na 100° Bx			Q
		Zabarw.	CaO *mg*	Popiół (kondukt.)	
2,4	22′ 42″	7,38°	15	1,540	96,23
1,8	34′ 13″	8,18° (+0,8)	22	1,555	96,13
1,2	49′ 29″	9,80° (+1,62)	58	1,585	95,94

że ilość błota przy użyciu mniejszej ilości wapna była odpowiednio mniejsza, a więc zmniejszała się też grubość warstwy błota, szybkość cedzenia ze spadkiem ilości użytego wapna wciąż spada (czas cedzenia wzrasta). Sądząc z wyników naszych doświadczeń, szybkość cedzenia (w granicach wypróbowanej ilości wapna) jest w przybliżeniu wprost proporcjonalna do ilości użytego wapna. Oczywiście, warunki cedzenia w naszych doświadczeniach są odmienne, aniżeli przy cedzeniu fabrycznem w błotniarkach. Różnica polega głównie na tem, że w błotniarce błoto dochodzi do ramy i odkłada się w niej stopniowo w miarę stopniowego dopływu soku, w naszych zaś „lejach" cała ilość błota wraz z sokiem jednorazowo trafia do cedzenia; ponadto warstwy błota w błotniarce ułożone są pionowo, w naszych „lejach" — poziomo; wreszcie, cedzenie w błotniarkach zachodzi pod ciśnieniem ok. 2 *atm*, w naszych doświadczeniach ok. 0,5 *atm*. Wobec tego stosunki szybkości cedzenia, znalezione w naszych doświadczeniach, nie mogą być ściśle przeniesione do warunków fabrycznych. Wolno jednak sądzić, że stosunki szybkości cedzenia w błotniarkach fabrycznych będą dość bliskie znalezionych w naszych doświadczeniach, albowiem — niezależnie od rodzaju cedzidła — najważniejszym czynnikiem szybkości cedzenia są własności cząstek osadu (błota): ich wymiar (średnica), kształt, ściśliwość, przylepność i t. p.; wzór szybkości cedzenia musi zawsze zawierać tę samą lub prawie tę samą funkcję własności cząstek osadu, a więc względne szybkości cedzenia winny być w przybliżeniu jednakowe, niezależnie od rodzaju cedzidła.

Doświadczenia nasze potwierdzają raz jeszcze dobrze znany cukrownikom fakt: mniej wapna — gorsze, powolniejsze cedzenie, z powodu silniej zaznaczonego wpływu strąconych koloidów na własności cząstek osadu. Rubryka „zabarwienia soku rzadkiego" jest (we wszystkich tablicach) właściwie przeciętną z zabarwień: soku I saturacji, soku rzadkiego i soku gęstego; ponieważ sok I saturacji jest, normalnie, niżej zabarwiony, aniżeli sok rzadki, a sok gęsty — wyżej, więc podana przeciętna jest bliska do zabarwienia soku rzadkiego, a posiada tę zaletę, iż lepiej są w niej wy-

równane przypadkowe błędy. Tablica poucza nas, o czem dobrze zresztą à priori wiedzieliśmy, że przy mniejszej dawce wapna soki są ciemniejsze. Różnice zabarwień nie są, zresztą, zbyt znaczne; w procentach licząc, zabarwienie przy użyciu 1,8% *CaO* zamiast 2,4% jest wyższe o ok. 11%, a przy użyciu 1,2% — o ok. 33%. Sok, który otrzymał mniejszą dawkę wapna, jest nietylko bardziej zabarwiony, ale jest też wogóle gorzej oczyszczony. Widać to z następujących rubryk: *CaO mg*, t. j. z zawartości *CaO* w soku rzadkim w postaci soli wapniowych,[1]) z zawartości popiołu (konduktometrycznego), oznaczonego w soku gęstym, wreszcie z rubryki *Q*, t. j. spółczynników czystości (soku gęstego). Zawartość popiołu (rozpuszczalnego) wzrasta ze zmniejszeniem ilości użytego wapna, różnica dla 2,4% *CaO* i 1,2% wynosi ok. 0,05%. Różnica ta jest, prawdopodobnie, spowodowana głównie zwiększeniem się ilości *CaO*. Różnica zawartości *CaO* (ewent. *MgO*) oznacza różnicę zawartości soli wapniowych, według wszelkiego prawdopodobieństwa, soli kwasów organicznych; wolno sądzić, że chodzi tu głównie o sole kwasów bardziej koloidalnych lub o sole trudniej rozpuszczalne. Zmniejszenie zawartości tych soli przy użyciu większej ilości *CaO* przypisać należy większej ich adsorpcji przez większą ilość tworzącego się na saturacji $CaCO_3$[2]). (Dotyczy to oczywiście i adsorpcji ciał barwnych). Jednej części „popiołu" odpowiada zwykle w sokach i produktach naszych ok. 2 cz. niecukrów organicznych, a ponieważ z jednej części *CaO* otrzyjmuje się 2 cz. „popiołu" ($CaSO_4$ — 1/10), więc zawartość *CaO*, pomnożona przez ok. 4, da, prawdopodobnie, odpowiadającą jej ilość niecukrów organicznych, lub też, pomnożona przez 5, da ogólną ilość niecukru. Różnica *CaO* (soli), równa 0,043, odpowiadałaby różnicy ok. 0,2% niecukrów na 100 Bx czyli takiejże różnicy spółczynników czystości. Znalezione faktycznie spółczynniki czystości wynosiły: dla 2,4% *CaO* — 96,23, a dla 1,2% — 95,94; różnica — 0,3.

[Wszystkie spółczynniki czystości w naszych tablicach są to spółczynniki pozorne, przyczem Bx oznaczono refraktometrycznie].

Możnaby wątpić, czy należy przypisywać realne znaczenie znalezionym niewielkim różnicom spółczynników czystości, tem bardziej, że przy oznaczaniu pozornego spółczynnika czystości możliwy jest dość duży błąd oznaczenia. Jednakże znaleziona równolegle różnica zawartości popiołu i *CaO*, a także przytoczone przez nas rozumowanie i obliczenie zdają się dowodzić, że znaleziona różnica spółczynników czystości może być uważana za realną. Odpowiada ona różnicy wydajności cukru, na każde 100 *kg* cukru, o 0,5 *kg*!

2) *Porównanie defekacji suchej z mokrą* było jednym z głównych celów naszych doświadczeń laboratoryjno-technicznych. Doświadczenia laboratoryjne i fabryczne, wykonane w Szamotułach, oraz nowa praca Spengler'a, o której wyżej wspomnieliśmy, prowadziły do dobrze już ugruntowanego przypuszczenia o wyższości defekacji suchej nad mokrą. Pozostawało dokładne sprawdzenie tego przypuszczenia w warunkach naszych doświadczeń.

Zgóry zakładaliśmy, że wyniki suchej defekacji w dużej mierze zależą od szybkości lasowania się wapna i przechodzenia do soku, a więc od rodzaju wapna i wielkości jego kawałków z jednej strony, a od konstrukcji urządzenia do lasowania i od energji mieszania z drugiej strony. Prze-

[1]) Podane cyfry są przeciętną z ilości *CaO* w soku rzadkim i gęstym, oznaczonych metodą mianowania roztworem mydła.

[2]) Myśl tę wypowiedziałem po raz pierwszy ok. 20 lat temu, kiedy dyskutowano, z inicjatywy prof. Zujewa, sprawę użycia małej ilości wapna. *K. S.*

chodzenie zlasowanego wapna do soku powinno być dostatecznie szybkie, ażeby uniknąć miejscowego przegrzewania się soku, bezpośrednio stykającego się z lasowanem wapnem. Gdyby słusznem było przypuszczenie, iż wyższość suchej defekacji nad mokrą tłumaczy się tem, że przy suchej defekacji wapno stopniowo i nienazbyt szybko przechodzi do soku, przez co zachodzi rodzaj defekacji wstępnej, — to nadmiernie szybkie lasowanie się wapna i przechodzenie do soku mogłoby być niepożądane. Używane przez nas wapno lasowało się szybko.

TABL. IX.
Porównanie defekacji suchej z mokrą.
(IV serja)

% CaO na wagę buraków	Rodzaj defekacji	Czas cedzenia po I satur.	Sok rzadki, na 100° Bx			Q
			Zabarw.	CaO mg	Popiół kondukt.	
2,4	Sucha	4′ 24″	7,7°	11	1,485	96,08
	Mokra	16′ 25″	8,0°	14	1,509	95,93
1,8	Sucha	6′ 05″	7,8°	18	1,478	95,99
	Mokra	29′ 50″	8,6°	25	1,525	95,98
1,2	Sucha	8′ 36″	8,8°	31	1,448	96,07
	Mokra	45′ 30″	10,2°	53	1,545	95,75

Tablica IX podaje wyniki doświadczenia, w którem defekacja sucha dała najlepsze wyniki. Wapno użyte tu było we względnie małych kawałkach, a mieszanie było energiczne. W doświadczeniach tych mierzyliśmy czas potrzebny na to, ażeby *pH* doszło do 11,0. Czas ten przeciętnie wynosił 2 — 3 *min.* Jest rzeczą ciekawą, że przy użyciu mniejszej ilości *CaO* czas ten wzrastał; przy 2,4% *CaO* wynosił np. 2 *min*, a przy 1,2% — 5 *min.* Stoi to zapewne w związku z tem, że ogólna ilość wapna rozpuszczonego (w 80°) przy defekacji suchej była zawsze większa przy użyciu większej ilości *CaO*, np.

Ilość użytego wapna	Ilość *CaO* rozpuszczonego
2,4 %	0,43 $g/100\ cm^3$
1,8 %	0,38 ,,
1,2 %	0,34 ,,

Przy defekacji mokrej ilość rozpuszczonego *CaO* wynosiła znacznie mniej, bo 0,20 — 0,22 (w IV serji), prawie nie zależąc od ilości użytego *CaO*. Analogiczne zależności występowały i w innych serjach.

Tablica IX podaje nam przedewszystkiem do wiadomości ten niezmiernie ciekawy fakt, że szybkość cedzenia przy defekacji suchej jest wielokrotnie większa, aniżeli przy mokrej. Ten fakt wystąpił we wszystkich doświadczeniach z defekacją suchą (Tablice: IX, X, XI). To zwiększenie szybkości występuje zarówno przy dużej, jak przy małej dawce wapna, i jest mniej więcej czterokrotne.

Sucha defekacja z 1,2% *CaO* dała większą szybkość cedzenia, aniżeli mokra z 2,4% *CaO*! Zabarwienie soków przy suchej defekacji było w tej serji niższe, niż przy mokrej. Różnica ta mocniej wystąpiła przy małej ilości wapna (1,2%), gdzie sok po mokrej defekacji jest o ok. 16% ciemniejszy, niż po suchej. Tłumaczy się to zapewne tem, że przy mniejszej dawce wapna łatwiej jest uniknąć miejscowego przegrzania soku.

Zabarwienie soku po suchej defekacji z 1,2% *CaO* jest prawie takie samo, jak po mokrej z 1,8%; po suchej z 1,8% – jak po mokrej z 2,4%. Co dotyczy zawartości *CaO* i popiołu, które, jak to wyżej tłumaczyliśmy, mogą być miarą czystości soku, to defekacja sucha dała mniejszą ich zawartość, szczególniej przy użyciu 1,2% *CaO*. Również spółczynnik czystości jest nieco wyższy.

Ogólny wniosek jest taki, że prawidłowo wykonana defekacja sucha daje znacznie lepsze wyniki, aniżeli zwykła mokra i pozwala zapewne bez ujmy dla roboty zaoszczędzić ok. 0,5% *CaO*.

Jeżeli jednak sucha defekacja wykonana jest niezupełnie prawidłowo, t. j. jeżeli występuje miejscowe przegrzanie, to otrzymuje się gorsze rezultaty; przegrzanie odbija się głównie na gorszem zabarwieniu soku.

TABL. X.

Porównanie defekacji suchej z mokrą.

(III serja; **grubsze kawałki CaO, słabsze mieszanie**).

% *CaO* na wagę buraków	Rodzaj defekacji	Czas cedzenia soku po I satur.	Sok rzadki na 100° Bx.			
			Zabarw.	*CaO mg*	Popiół kondukt.	Q
2,4%	Sucha	5′ 36″	7,7°	10	1,462	96,3
	Mokra	28′ 44″	6,3°	25	1,530	96,2
1,8%	Sucha	9′ 30″	8,0°	14	1,497	96,3
	Mokra	44′ 22″	7,3°	19	1,518	96,0
1,2%	Sucha	14′ 30″	8,1°	35	1,534	96,5
	Mokra	53′ 44″	7,9°	50	1,555	96,0

Tablica X ilustruje nam porównanie defekacji suchej z mokrą w serji III, w której do defekacji suchej użyto grubszych kawałków wapna, a mieszanie soku było mniej energiczne, aniżeli w poprzednio opisanem doświadczeniu. W doświadczeniach serji III mierzono wzrost temperatury na de-

fekacji, będący skutkiem lasowania się wapna: przy 2,4% *CaO* temperatura podniosła się o 8°, przy 1,8% — o 6°, przy 1,2% — o 4°. Z tym znacznym wzrostem temperatury soku przy defekacji suchej należy się liczyć przy fabrycznej robocie i słabiej ogrzewać sok dyfuzyjny, idący na defekację. Szybkość cedzenia i w tej serji po defekacji suchej była wielokrotnie większa, niż po mokrej. Zabarwienie, na ten raz, było większe po defekacji suchej, aniżeli po mokrej, szczególniej znaczna jest różnica (ok. 20%) przy dużej dawce wapna, przy małej dawce — różnica jest nieznaczna (ok. 2,5%), ale zawsze jeszcze na niekorzyść suchej. Większe zabarwienie po suchej defekacji jest wynikiem przegrzania soku, większego przy użyciu większej ilości wapna. Co dotyczy zawartości *CaO* i popiołu, to i w tej serji defekacja sucha dała lepsze wyniki. Spółczynnik czystości był też większy.

TABL. XI.
Porównanie suchej defekacji z mokrą.
(IX serja, **15/III**).

% *CaO* na wagę buraków	Rodzaj defekacji	Czas cedzenia po I satur.	Sok rzadki na 100° Bx			
			Zabarw.	*CaO mg.*	Popiół kondukt.	Q
1,8%	Sucha	8' 40"	15,3°	52	1,514	95,4
	Mokra	31' 37"	15,0°	50	1,537	95,4
1,2%	Sucha	15' 57"	16,5°	78	1,562	95,4
	Mokra	55' 38"	17,0°	76	1,578	95,7

Tablica XI podaje porównawcze wyniki defekacji suchej i mokrej dla serji IX, wykonanej, jako ostatnia, ok. 15.III, kiedy buraki zaczęły się już wyraźniej zmieniać, a soki były gorsze; zmiana buraków na gorsze zaznaczyła się w znacznym wzroście zabarwienia, zawartości soli wapniowych i w spadku spółczynnika czystości soków w porównaniu z sokami otrzymanemi wcześniej, póki buraki były lepsze. Defekacja sucha dała i tu znaczną szybkość cedzenia, natomiast jakość soków po defekacji suchej była mniej więcej taka sama jak po mokrej.

Reasumując wyniki doświadczeń nad defekacją suchą, widzimy że daje ona, prawdopodobnie zawsze, znacznie większą szybkość cedzenia, aniżeli mokra. Przyczyną może być albo zachodząca samorzutnie defekacja wstępna, albo większa rozpuszczalność wapna, albo obydwie te przyczyny razem wzięte. Stale oznaczana przez nas rozpuszczalność *CaO* (w 80°) wynosiła: dla mokrej defekacji najczęściej ok. 0,20, dla suchej — 0,30 — 0,45. Zdaniem naszem, lasowanie wapna gorącym sokiem, a więc wobec sacharozy (powstawanie cukrzanu), następuje znacznie energiczniej, aniżeli lasowanie wodą; cząstki wapna zostają w zawiesinie subtelniej rozproszone, a przez to — zwiększona szybkość rozpuszczania, a nawet sama rozpuszczalność. Prawie dwukrotne zwiększenie ilości wapna, znajdującego się w roztworze, musi wywierać wpływ: 1) na proces defekacji, zacho-

dzący w środowisku o znacznie wyższej alkaliczności, i 2) na proces saturacji, który teoretycznie biorąc winien zachodzić szybciej, a przytem w bardziej alkalicznem środowisku, sprzyjającem większemu stopniowi rozproszenia powstającego $CaCO_3$; saturacja taka winna sprzyjać silniejszej adsorpcji ciał barwnych i innych koloidów (pewnych soli wapniowych). W doświadczeniach naszych zauważyliśmy, rzeczywiście, większą szybkość saturacji po defekacji suchej.

Zabarwienie przy defekacji suchej, prawidłowo wykonanej (uniknięcie przegrzania soku), jest niższe, aniżeli przy mokrej, czystość soków — lepsza, zawartość *CaO* — soli i popiołu — mniejsza.

Należy tu zauważyć, że w doświadczeniach nad defekacją suchą lasowanie wapna zachodziło na gorąco (ok. 80⁰); należy jeszcze wypróbować defekację suchą soku w 30^0 — 40^0, lasowanie i rozpuszczanie wapna będzie wtedy zachodziło znacznie wolniej.

3. *Defekacja wstępna.* Dokładne wyjaśnienie zalet defekacji wstępnej było też jednym z celów naszych doświadczeń laboratoryjnych. Przez specjalne doświadczenia oznaczyliśmy, iż do osiągnięcia *pH* = 11,0 (porównaj wyżej Tablicę II i Rys. 2) potrzeba dodać do soku ok. 0,18 *g* $CaO/100\ cm^3$ czyli ok. 0,22% na buraki.

Wobec tego, że sprawa wyższości defekacji wstępnej zimnej nad gorącą nie może być jeszcze uważana za ostatecznie rozstrzygniętą, porównaliśmy przedewszystkiem te dwie odmiany defekacji wstępnej. Defekację wstępną zimną wykonywaliśmy w 40^0, wlewając (niezbyt szybko) odpowiednią porcję mleka wapiennego (sprawdzenie *pH* papierkiem tymoloftaleinowym), a po upływie 1 *min* rozpoczynaliśmy ogrzewanie (gazem i parą); czas ogrzewania do 80^0 wynosił ok. 3 *min*.

TABL. XII.

Porównanie defekacji wstępnej: zimnej i gorącej.

(Serja V).

% *CaO* na wagę bur.	Rodzaj defekacji	Czas cedzenia soku po I satur.	Sok rzadki na 100⁰ Bx.			
			Zabarw.	*CaO* *mg.*	Popiół kondukt.	Q
2,4%	Defekacja wstępna zimna	10′ 29″	$6{,}5^0$	9	1,469	96,7
	,, gorąca	9′ 55″	$7{,}2^0$	9	1,440	96,5
1,2%	,, zimna	18′ 30″	$7{,}2^0$	26	1,515	96,2
	,, gorąca	19′ 18″	$9{,}2^0$	36	1,499	96,1

Wyniki porównania podaje Tablica XII. W szybkości cedzenia — nie znaleźliśmy różnicy. Zabarwienie — dała lepsze wstępna defekacja zimna. Co do czystości soków — wyniki nie są wyraźne; sądząc z większej zawartości popiołu, zimna defekacja wstępna dała jakby gorsze wyniki. Nie mając czasu na wykonywanie dalszych własnych doświadczeń, stosowaliśmy w dalszych próbach defekację wstępną zimną.

TABL. XIII.
Porównanie defekacji mokrej: ze wstępną i bez wstępnej.
(Serja VI).

% *CaO* na wagę buraków	Rodzaj defekacji	Czas cedzenia soku po I satur.	Sok rzadki na 100° Bx			
			Zabarw.	*CaO mg.*	Popiół kondukt.	Q
2,4%	Ze wstępną	9′ 31″	6,9°	7	1,467	96,5
	Bez wstępnej	18′ 43″	7,6°	10	1,476	96,3
1,8%	Ze wstępną	13′ 30″	8,0°	20	1,493	96,5
	Bez wstępnej	30′ 53″	8,4°	20	1,499	96,2
1,2%	Ze wstępną	19′ 50″	9,2°	42	1,529	96,1
	Bez wstępnej	44′ 45″	9,9°	61	1,533	96,1

Tablica XIII daje nam odpowiedź na pytanie, czy defekacja wstępna przynosi korzyść i jaką mianowicie. Z danych tej Tablicy widzimy, że pierwszą zaletą defekacji wstępnej jest znaczne zwiększenie szybkości cedzenia (2 — 2½krotne); następnie — zmniejszenie zabarwienia, zresztą w naszych doświadczeniach niezbyt znaczne (ok. 10%); zmniejszenie zawartości *CaO* i popiołu (nieznaczne) i, prawdopodobnie, pewna poprawa spółczynnika czystości.

Zauważmy, że poprawa szybkości cedzenia, osiągnięta przez defekację wstępną, jest mniejsza, niż otrzymana przez defekację suchą.

4) *Porównanie samej defekacji wstępnej ze sposobem Teatini'ego.* Uważając za zbyt kłopotliwe operowanie ciekłym SO_2 wobec małej skali naszych doświadczeń, zastąpiliśmy ciekły SO_2 świeżo przygotowanym roztworem SO_2, wlewanym do soku po ukończeniu defekacji wstępnej. Ilość SO_2 wynosiła 0,015% na objętość soku dyfuzyjnego. Powodowała ona obniżenie alkaliczności o ok. 0,005 — 0,01.

Wyniki porównania znajdujemy w Tablicy XIV. Widzimy, że dodanie SO_2 nieco przyśpiesza szybkość cedzenia (nieznacznie), zmniejsza zabarwienie (przeciętnie o ok. 6%). Co do czystości soku, to wyraźnej poprawy nie widać.

Liczba doświadczeń naszych, dotyczących defekacji wstępnej, była zbyt mała, ażeby na ich zasadzie można było opinjować ostatecznie. W każdym razie możemy wnioskować, że defekacja wstępna znacznie przyśpiesza cedzenie, zmniejsza zabarwienie i poprawia nieco jakość soków. Dodanie SO_2 po defekacji wstępnej daje niewielki dodatkowy skutek.

5) *Porównanie defekacji suchej (bez wstępnej) z defekacją mokrą ze wstępną.* W podanych dotychczas doświadczeniach stwierdziliśmy, że istnieją dwa sposoby wykonania defekacji, które posiadają znaczne zalety w porównaniu ze zwykłą defekacją mokrą: 1) prawidłowo wykonana de-

TABL. XIV.

Porównanie defekacji wstępnej: bez SO_2 i z SO_2 (Teatini).

(Serja VII).

% CaO na wagę buraków	Rodzaj defekacji	Czas cedzenia soku po I satur.	Sok rzadki na 100° Bx			
			Zabarw.	CaO mg.	Popiół kondukt.	Q
2,4%	Wstępna **bez** SO_2	13′ 03″	7,2°	10	1,511	96,5
	Wstępna + SO_2	12′ 57″	7,1°	10	1,504	96,4
1,8%	Wstępna **bez** SO_2	18′ 28″	8,5°	14	1,509	96,3
	Wstępna + SO_2	15′ 04″	7,3°	12	1,550	96,4
1,2%	Wstępna **bez** SO_2	26′ 23″	9,2°	32	1,524	96,4
	Wstępna + SO_2	22′ 58″	9,0°	33	1,541	96,4

fekacja sucha, i 2) defekacja mokra, poprzedzona prawidłowo wykonaną defekacją wstępną, ewentualnie uzupełnioną dodaniem ciekłego SO_2 (sposób Teatini'ego).

Powstało pytanie, któryż z tych dwóch ,,lepszych'' sposobów posiada przewagę nad drugim: defekacja sucha czy mokra ze wstępną? Tej sprawie poświęcone były dwie ostatnie serje naszych doświadczeń: VIII i IX, wykonane około połowy marca, t. j. w czasie, kiedy buraki, pomimo bardzo starannego przechowania, mogły dać już sok dyfuzyjny niezupełnie normalny. W tych ostatnich serjach soki oczyszczone posiadały już wyraźnie wyższe zabarwienie i większą zawartość soli wapniowych, a także niższy spółczynnik czystości, aniżeli w serjach poprzednich.

Wyniki porównania podaje Tablica XV. Widzimy z danych tej Tablicy, że defekacja sucha przewyższyła mokrą ze wstępną pod względem szybkości cedzenia, natomiast jakość soków (zabarwienie, sole wapniowe, zawartość popiołu i spółczynnik czystości) otrzymano lepszą przy defekacji mokrej ze wstępną.

Wyniki te nie mogą być uważane za ostateczne i odpowiednie doświadczenia winny być powtórzone przy użyciu soku ze świeżych, krótki czas przechowywanych buraków.

Na serji IX doświadczenia nasze zostały przerwane, a raczej musiały być przerwane z powodu grożącego zepsucia się buraków.

Doświadczeniem następnem, które nie mogło już być wykonane, miało być przekonanie się, czy poprzedzenie defekacji suchej prawidłowo wykonaną defekacją wstępną nie da lepszych wyników, aniżeli sama defekacja sucha. Aczkolwiek z doświadczeń Spengler'a i naszych wynika, że defekacji suchej towarzyszy samorzutna defekacja wstępna (ściślej ,,stopniowa''), jest jednak rzeczą możliwą i prawdopodobną, że uzupełnienie suchej defekacji specjalnie wykonaną wstępną da efekt dodatkowy.

TABL. XV.

Porównanie defekacji: { 1) **suchej (bez wstępnej)** 2) **mokrej (ze wstępną)**

(Przeciętna z seryj VIII i IX).

% CaO na wagę bur.	Rodzaj defekacji	Czas cedzenia soku po I satur.	Sok rzadki na 100° Bx.			
			Zabarw.	CaO *mg.*	Popiół kondukt.	Q
1.8%	Sucha bez wstępnej	9′ 33″	13,3°	51	1,524	95,6
	Mokra ze wstępną	15′ 59″	11,1°	28	1,520	95,9
1,2%	Sucha bez wstępnej	16′ 53″	14,2°	78	1,581	95,4
	Mokra ze wstępną	25′ 22″	12,9°	54	1,559	95,8

Cały szereg innych zamierzonych doświadczeń, o których tu uważamy tymczasem za zbyteczne mówić, musiał być również odłożony do następnej ,,kampanji".

3. Doświadczenia na warsztacie doświadczalnej fabryczki.

Doświadczenia nad oczyszczaniem soków, wykonane przez nas w ,,mikro-fabryczce", miały być uzupełnione doświadczeniami na większą skalę, wykonanemi w doświadczalnej fabryczce. Doświadczenia te wykonaliśmy w okresie 17 — 24 marca, kiedy buraki, niestety, uległy już pewnemu nadpsuciu, tak iż soki, pomimo użycia większej ilości wapna, były ciemne. Porównywaliśmy między sobą: zwykłą defekację mokrą, defekację mokrą ze wstępną i defekację suchą. Wyniki tych doświadczeń dla różnych przyczyn nie są całkiem pewne co do jakości otrzymanych soków i dlatego nie będziemy ich tu przytaczali. Natomiast z całą pewnością udało się ustalić w kilkakrotnie powtórzonych doświadczeniach, że szybkość cedzenia soków I saturacji (w błotniarkach!) po defekacji suchej jest znacznie większa (około 2 razy), niż po zwykłej defekacji mokrej.

Doświadczenia te będą powtórzone w czasie następnej kampanji. Celem ich, między innemi, będzie doprowadzenie roboty według odmiennych sposobów defekacji aż do cukru i melasu, których ilość i jakość będzie ostatecznem kryterjum wartości wypróbowanych sposobów oczyszczania soków.

Część III.

OSTATECZNE WNIOSKI PRAKTYCZNE Z WYKONANYCH DOTYCHCZAS BADAŃ.

Studja nasze nad defekacją, prowadzone przez ostatnie trzy lata, a obejmujące doświadczenia zarówno fabryczne jak laboratoryjne, a także studja, przeprowadzone w tym samym czasie przez Berliński (Spengler)

i Czeski (Vondrák) Instytuty Cukrownicze oraz przez Brneńską Stację Doświadczalną (Dědek), prowadzą jednolicie do zupełnie już dziś chyba pewnego wniosku, że:

sposobem wykonania defekacji, dającym o wiele lepszy efekt, aniżeli zwykła defekacja mokra, jest taki sposób jej wykonania, przy którym — przed ostateczną defekacją główną ilością wapna — sok otrzymuje uprzednio pewną niewielką ilość wapna, taką, ażeby, zaszła dobra koagulacja koloidów. Krócej mówiąc: defekację właściwą główną winna poprzedzać *defekacja wstępna*, prawidłowo wykonana. Ta wstępna dawka wapna winna dawać *pH* ok. 11,0; temu *pH* odpowiada, według naszych pomiarów, alkaliczność soku ok. 0,07 — 0,09 *g* $CaO/100\ cm^3$. Potrzebna dawka wapna wynosi, według naszych pomiarów, dla normalnych soków dyfuzyjnych: 0,15 — 0,20% *CaO* objętościowych, t. j. 0,15 — 0,20 *kg CaO* na *hl* soku.

Kwestja, czy defekację wstępną stosować jako zimną (temp. ok. 40°), czy jako gorącą (temp. ok. 80°), nie jest definitywnie rozwiązana; z tego, co dotychczas zrobiono (głównie przez Spengler'a) wynikałoby, że dla normalnych soków dyfuzyjnych raczej lepsza jest *defekacja wstępna zimna*. Najprostszym sposobem wykonania zimnej defekacji wstępnej jest wykonanie jej w miernikach soku dyfuzyjnego ($t = 30^0 — 40^0$).

Korzyści, wynikające *z zastosowania defekacji wstępnej* są następujące:

a) znaczne zwiększenie szybkości cedzenia, uwarunkowane otrzymaniem ,,lepszego'' błota; pozwala to obejść się mniejszą powierzchnią cedzącą błotniarek i uniknąć ,,złego'' cedzenia soków;

b) otrzymuje się soki rzadkie i gęste o niższem zabarwieniu;

c) jakość soków ulega wogóle poprawie: zawierają one mniej soli wapniowych, mniej popiołu i posiadają wyższy spółczynnik czystości.

Te zalety defekacji wstępnej pozwalają, bez uszczerbku dla jakości soków, znacznie zmniejszyć ilość używanego wapna. Można dojść aż do 1,0 — 1,2% *CaO*, otrzymując dobrze oczyszczone soki i ładny cukier biały.

Ale, ażeby osiągnąć te korzyści, trzeba defekację wstępną wykonać *prawidłowo*.

1) Trzeba dokładnie dozować ilość *CaO*, dodawanego na defekacji wstępnej.

Potrzebną ilość wapna można dodać albo w postaci mleka wapiennego, albo w postaci soku zdefekowanego. Z tych dwóch sposobów mniej kłopotliwem i pewniejszem wydaje się nam dodawanie w postaci mleka wapiennego.

Do odmierzania potrzebnej, niezbyt znacznej ilości mleka należy ustawić oddzielny mały miernik; dla dokładności odmierzania należy nadać mu małą średnicę, a znaczną wysokość; dobrze jest zaopatrzyć mierniczek w mieszadełko mechaniczne; należy często kontrolować gęstość mleka i ułożyć tabliczkę dodawanej objętości mleka w zależności od jego gęstości.

Należy dodawać ilość *CaO*, określoną według wskazówek Laboratorjum. Ilość ta winna być stale kontrolowana. Do kontroli doraźnej w fabryce mogą służyć papierki tymoloftaleinowe, a nawet już sam wygląd soku po defekacji wstępnej i zagrzaniu (szybko osiadający grubo kłaczkowaty osad, jasny klarowny sok nad nim); do dokładniejszej kontroli laboratoryjnej służy oznaczanie alkaliczności odcedzonej próby soku (wziętej po zagrzewaczach) przez mianowanie wobec fenoloftaleiny; alkaliczność ta winna wynosić ok. 0,07 — 0,09 (ściślej *pH* = ok. 11,0).

Mleko wapienne należy dodawać (o ile czas na to pozwala) powoli. Gorszym błędem jest dodanie zbyt małej ilości wapna, niewystarczającej do koagulacji koloidów; mniej szkodliwe jest, szczególniej przy powolnem wlewaniu, dodawanie zbyt dużej dawki wapna.

Według sposobu Dědek'a i Vašatko dodaje się ilość wapna, znacznie przewyższającą ilość potrzebną do osiągnięcia pożądanego *pH* i alkaliczności, np. ok. 0,3% *CaO* zamiast 0,15 — 0,20%, ale wapno dodaje się bardzo powoli, w przeciągu 15 — 20 lub nawet 30 minut.

2) Sposób dodawania mleka na defekacji wstępnej winien być taki, ażeby sok w żadnej swej części i w żadnym momencie nie doszedł (momentalnie) do zbyt wysokiej alkaliczności i *pH* (powyżej *pH* = 11,0), i ażeby po ukończeniu defekacji wstępnej w żadnej części nie był poniżej potrzebnego *pH*. Byłoby więc dużym błędem, gdyby do naczynia wlać uprzednio mleko wapienne, a później stopniowo dodawać sok dyfuzyjny. Należy zaś, przeciwnie, nabrać wpierw sok lub znaczną jego część, a następnie dodawać niezbyt szybko potrzebną porcję mleka. Możnaby też równocześnie nabierać sok i wapno, byleby wapno w żadnym momencie nie wyprzedziło soku. Naczynie reakcyjne (miernik, defekator) winno być zaopatrzone w energicznie działające mieszadło.

Sposób dodawania mleka jest bardzo ważny dla wyników defekacji. Nawet przy użyciu prawidłowej dawki wapna można przez nieprawidłowe dodawanie zniszczyć efekt defekacji wstępnej[1]).

3) Ponieważ przy zastosowaniu defekacji wstępnej używa się zwykle małej ogólnej dawki wapna, przy której już niewielkie nawet dalsze jej zmniejszenie może ujemnie odbić się na jakości soku, należy więc stale i starannie kontrolować ogólną ilość dodanego wapna, przez mianowanie ostatecznie zdefekowanego soku (niecedzonego!).

4) Jeżeli defekacja wstępna wykonana została na zimno (np. w miernikach), główna zaś ilość wapna ma być dodana do soku na gorąco (np. w 80°), to sok dyfuzyjny, po defekacji wstępnej, o alkaliczności ok. 0,07 — — 0,09, winien być zagrzany od temperatury ok. 35° — 40° do 80° — 85°. To zagrzanie soku winno być wykonane (według badań Spengler'a) szybko, np. trwać ok. 2 — 3 *min*; zbyt długotrwałe zagrzewanie, np. powyżej 4 — 5 *min*, daje gorsze soki. Współczesne zagrzewacze szybkoprądowe czynią zadość temu wymaganiu, natomiast w zagrzewaczach wolnoprądowych starego typu (zagrzewacze takie pozostały jeszcze w kilku cukrowniach polskich) sok przebywa zbyt długo, np. ok. 10 *min*.

Jako drugi ważny wniosek z wykonanych dotychczas przez Spengler'a i przez nas badań wysuwa się opinja, że dobrym sposobem wykonania defekacji jest też *defekacja sucha*, która daje wyniki podobne do osiąganych przez defekację wstępną, t. j. daje większą szybkość cedzenia i lepszą jakość soków, aniżeli zwykła defekacja mokra. Otrzymanie dobrej jakości soków, a szczególniej niskiego ich zabarwienia, przy defekacji suchej wymaga dobrego urządzenia do szybkiego lasowania wapna w soku

---

[1]) W świetle nowszych pojęć o strącaniu koloidów na defekacji wstępnej można też zrozumieć, dlaczego w różnych cukrowniach, przy stosowaniu pozornie tego samego sposobu wykonania defekacji i tej samej ilości wapna, otrzymuje się różne wyniki co do szybkości cedzenia i jakości soku. Cukrownie, w których do defekatora nabiera się wpierw sok dyfuzyjny, a następnie powoli dodaje się mleko wapienne, stosując energiczne mieszanie, otrzymują lepsze rezultaty, gdyż w cukrowniach tych sok przechodzi przez rodzaj defekacji wstępnej. Odwrotnie, w cukrowniach, w których mleko wapienne zaczyna się dodawać od początku nabierania soku i dodaje się zbyt szybko, lub też w cukrowniach, w których mieszanie w defekatorach jest słabe, otrzymuje się gorsze wyniki.

i dobrego wymieszania go z sokiem. Szybkość cedzenia przy defekacji suchej jest jeszcze większa, aniżeli przy defekacji mokrej ze wstępną.

W dzisiejszym stanie badań nie widzimy jeszcze potrzeby, ażeby namawiać cukrownie nasze do zarzucenia defekacji mokrej i do przejścia na defekację suchą. Natomiast, już dziś możemy usilnie doradzać ogółowi cukrowni naszych, ażeby wprowadziły *defekację wstępną*, która — w postaci defekacji zimnej, wykonywanej w miernikach, — wymaga minimalnych kosztów inwestycyjnych i nie zmienia w niczem pozostałych części stacji oczyszczania, tak iż w każdej chwili fabryka może wrócić do zwykłej defekacji mokrej (bez wstępnej).

Ażeby ustrzec cukrownie przed ewentualnemi niepowodzeniami przy wprowadzaniu defekacji wstępnej, proponujemy cukrowniom korzystanie w tej sprawie w szerokim zakresie z porad i pomocy Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego.

Wiemy już, że przez zastosowanie defekacji wstępnej można bez ujmy dla jakości roboty dość znacznie zmniejszyć ilość wapna. Większa część cukrowni naszych stosuje w ostatnich latach ok. 2 — 2¼% *CaO*. Sądzimy, że po wprowadzeniu nowego sposobu roboty cukrownie te będą mogły się obejść 1,5% *CaO*, a przy sprzyjających warunkach (dobre buraki, dobre wapno i gaz) i starannej kontroli chemicznej — zejść nawet poniżej tej normy.

Część IV.

UZUPEŁNIENIE.
WAŻNIEJSZE „NOWE" SPOSOBY WYKONANIA DEFEKACJI.

W osobistych swych badaniach studjowaliśmy dotychczas głównie defekację wstępną i sposób Teatini'ego oraz defekację suchą. W ostatnich latach, w dużej mierze pod wpływem postępu, spowodowanego sposobem Teatini'ego, opracowano w różnych krajach inne jeszcze „nowe" sposoby wykonania defekacji, które częściowo zostały wypróbowane na fabryczną skalę lub zbadane laboratoryjnie. Ażeby ułatwić czytelnikom zorjentowanie się w całokształcie zagadnienia nowych sposobów wykonania defekacji, podajemy wyliczenie i zwięzły opis ważniejszych nowych sposobów.

Jak to dalej zaraz zobaczymy, cechą właściwą większości tych sposobów jest *defekacja wstępna*. Defekacja wstępna jest sposobem dobrze starszemu pokoleniu naszych cukrowników znanym, a przytem — wynalazkiem całkowicie polskim, stanowiącym zasługę Kowalskiego i Kozakowskiego[1]).

Mamy więc następujące ciekawsze „nowe" sposoby wykonania defekacji, posiadające pewne zalety w porównaniu ze zwykłą defekacją mokrą.

1) *Sposób Teatini'ego*, łączący defekację wstępną z dodaniem ciekłego SO_2.

2) *Sama defekacja wstępna* (bez dodawania SO_2); według dotychczasowych badań najlepsze rezultaty otrzymuje się przy wykonaniu defekacji wstępnej na zimno i następnem szybkiem zagrzaniu soku (do 80°) przed główną defekacją.

---

[1]) Konieczność oznaczania prawidłowej dawki wapna na defekacji wstępnej znana była wynalazcom i praktykowana przez nich. Według świadectwa p. Dyrektora Cz. Nowakowskiego i p. Redaktora Z. Przyrembla, którzy wprowadzali ten sposób w wielu cukrowniach ukraińskich, oznaczali oni taką dawkę wapna na defekacji wstępnej, przy której osad dobrze się strącał, a sok dobrze cedził i doszli do przekonania, że ma to miejsce przy alkaliczności ok. 0,10.

Według dotychczasowych badań, istotną częścią sposobu Teatini'ego jest defekacja wstępna, dodawanie SO_2 odgrywa rolę podrzędną.

3) *Sposób Dědeka i Vašatko*, nazywany przez nich w ostatnich publikacjach ,,stopniową defekacją wstępną'', polega na tem, że do soku dyfuzyjnego w optymalnej temperaturze (według ostatnich publikacyj w 40^0 — 50^0) dolewa się mleko wapienne powolnym strumieniem bez przerwy przy ciągłem mieszaniu tak, ażeby osiągnąć alkaliczność ok. 0,20 — 0,30% *CaO* w czasie ok. 15 *min*. Resztę wapna dodaje się następnie w dowolny sposób. Sposób ten jest w gruncie rzeczy defekacją wstępną, wykonaną odmienną metodą: przez bardzo powolne dodawanie pierwszej porcji *CaO*, przewyższającej ilość potrzebną do defekacji wstępnej, osiąga się po drodze *pH* (alkaliczność) odpowiednie do dobrego strącenia koloidów. Sposób ten, w porównaniu z defekacją wstępną, posiada zaletę uproszczenia kontroli, wymaga jednak dużej pojemności defekatorów. Brakuje narazie sprawdzenia sposobu przez inne osoby, oprócz autorów i ich współpracowników.

4) *Zawracanie niecedzonego soku saturacyjnego* do soku dyfuzyjnego. Sposób ten, znany pod różnemi nazwami (sposób Pšenički, Troye'go), polega na dodaniu do soku dyfuzyjnego znacznej ilości (np. 100%) niecedzonego soku po I saturacji, poczem dalsza robota zachodzi w zwykły sposób. Sposób ten, według różnych autorów[1]), daje dobre rezultaty: zwiększa szybkość cedzenia i obniża zabarwienie soków. Sposób ten został ostatnio szczegółowo zbadany przez Spengler'a. Przy zawracaniu 100% soku saturacyjnego alkaliczność mieszaniny soków wynosi ok. 0,025. Spengler potwierdza zalety tego sposobu w porównaniu ze zwykłą defekacją mokrą, ale znajduje, przez dalsze porównawcze doświadczenia, że defekacja wstępna (zimna) daje jeszcze znacznie lepsze rezultaty.

Dobre rezultaty ma dawać kombinacja: zawracania soku i defekacji wstępnej.

5) *Sposób U. N. I. S.* (Ukraińskiego Badawczego Instytutu Cukrowniczego) polega na tem, że sok dyfuzyjny poddany zostaje przedewszystkiem siarkowaniu do pH = ok. 5,0, poczem następuje defekacja wstępna przy użyciu ok. 0,20% *CaO*, i wreszcie główna defekacja. W tym sposobie mamy więc podwójną koagulację koloidów: pierwszą w kwaśnem środowisku[2]), drugą — w alkalicznem. Podstawą tego sposobu jest też, zapewne, defekacja wstępna. Siarkowanie soku w kwaśnem środowisku wymaga bardzo starannej roboty i kontroli, inaczej łatwo zajść może inwersja sacharozy.

6) *Zimna defekacja.* W liczbie sposobów, wypróbowanych przez Spengler'a, znajduje się sposób, w którym po uprzedniej defekacji wstępnej, wykonanej na zimno, następuje zaraz główna defekacja, wykonana również na zimno. Sposób ten, którego istotną częścią jest defekacja wstępna, ma dawać jeszcze znacznie lepsze rezultaty, niż wykonanie defekacji

---

[1]) Porównaj: St. Grzybowski. O nowszych sposobach oczyszczania soku dyfuzyjnego, Gazeta Cukrown. **68**, 1931, str. 443.

Sposób ten wypróbowany został, z dobrym skutkiem, także w Polsce, w cukrowni Babino-Tomachowo; porównaj: L. S. Z ubiegłej kampanji. Gazeta Cukr. **72**, 1933, str. 190.

[2]) Według moich badań $pH = 5$ przy strącaniu w kwaśnem środowisku nie wystarcza; optimum koagulacji wymaga pH ok. 3,0; tę samą cyfrę podaje Dědek. *K. S.*

głównej na gorąco[1]), i jest, prawdopodobnie, najlepszym z wypróbowanych dotychczas sposobów defekacji.

7) W myśl badań Spengler'a i naszych, dobrym sposobem jest też *defekacja sucha*, o ile jest prawidłowo wykonana. Zalety tego „starego" sposobu lepiej ujawniły się dopiero dzisiaj przy próbach stosowania mniejszej ilości wapna.

8) Niezłe rezultaty daje *sposób Staněk'a*, w którym całą ilość dodawanego wapna dzieli się na dwie połowy, po dodaniu pierwszej (np. 0,6% *CaO*) odsaturowuje się, dodaje drugą połowę i znów odsaturowuje.

9) Spengler wypróbował też nowy sposób, przypominający sposób Staněk'a, w którym jednak, po dodaniu pierwszej połowy wapna i odsaturowaniu, silnie się *przesaturowuje sok* aż do *pH* = ok. 9,8, poczem dodaje się drugą połowę wapna i saturuje do normalnej alkaliczności. Sposób ten ma dawać dobre rezultaty.

Rozpatrując uważniej wszystkie wskazane nowe sposoby, wykryjemy, że we wszystkich mamy do czynienia z taką lub inną defekacją wstępną w postaci jawnej lub ukrytej.

W dzisiejszym stanie badań nad defekacją należy uważać za najlepszy sposób wykonania defekacji: zimną defekację wstępną (przy *pH* = = ok. 11,0), połączoną z również zimną mokrą defekacją główną i z szybkiem zagrzaniem soku przed cedzeniem.

Ponieważ jednak sposób ten wymaga jeszcze dalszych badań, a wprowadzenie tego sposobu w fabryce związane jest z wiekszą przeróbką (kolejność: mierniki ⟶ defekatory ⟶ zagrzewacze szybkoprądowe ⟶ saturacja I), więc na najbliższą przyszłość doradzamy większości cukrowni polskich: *wstępną defekację na zimno* (*w miernikach*) *i gorącą defekację główną*.

W wykonaniu badań laboratoryjno-technicznych przyjęły jeszcze udział następujące osoby: pp. inż. M. Molicki (prowadził bateryjkę dyfuzyjną i cedzenie soków), inż. K. Berger (II saturacja i cedzenie), inż. R. Krzętowski (zagęszczanie soków), inż. J. Zaleski, inż. W. Reicher, inż. T. Pietrzykowski, inż. A. Młynarski, inż. Wł. Kozłowski, inż. S. Otowski, inż. J. Wołek, inż. A. Złotnik oraz studenci pp. A. Żelazny i W. Tomczyński.

Wszystkim tym osobom składamy serdeczne podziękowanie za ich pomoc i pracę.

STRESZCZENIE.

Pierwsza część studjów zawiera sprawozdanie z *doświadczeń fabrycznych*, wykonanych (wspólnie z p. M. Werkenthin i p. St. Molińskim) w czasie kampanji 1932/33 r. w cukrowni Szamotuły. Głównym celem tych doświadczeń było dalsze wyjaśnienie technicznej wartości sposobu D. Teatini'ego i samej defekacji wstępnej. Przy układaniu programu doświadczeń fabrycznych wypadło liczyć się z pewnemi specjalnemi cechami cukrowni Sz.. Cukrownia ta, ze względu na posiadanie bardzo małego pieca wapiennego, nie może używać na defekacji więcej niż 1,3 — 1,4% *CaO*. Defekacją główną musi być w tej cukrowni stosowana tam oddawna defekacja sucha, której — z powodu pewnych szczegółów urzą-

[1]) Zimna defekacja była już proponowana i wypróbowana dawno (przed 30 laty) przez Aulard'a, który uważał za potrzebne przedłużyć czas defekacji zimnej do 45 — 60 *min*.

dzenia defekatorów (Rys. 1) — towarzyszy rodzaj mokrej defekacji wstępnej (w defekatorze pozostawia się stale połowę soku zdefekowanego). Powierzchnia błotniarek I jest mała, wynosi ok. 35 $m^2/1000$ q. Cukrownia produkuje 1/3 ogólnej produkcji cukru białego (wyłącznie z soku ,,buraczanego'', bez klarówek) i 2/3 — cukru surowego.

Tablica I podaje faktyczny plan wykonanych doświadczeń, obejmujący 3 główne etapy: A, B i C, a w każdym z etapów: sposób ,,zwykły'' (defekacja sucha z 1,3% CaO), defekację wstępną zimną (w miernikach) i sposób Teatini'ego (defekacja wstępna + ciekły SO_2). W doświadczeniach wstępnych ustalono ilość wapna, jaką należy dodawać na defekacji wstępnej, w celu osiągnięcia dobrej koagulacji koloidów. Tablica II i wykres Rys. 2 podają wyniki doświadczeń. Jako prawidłową dawkę wapna uznano ok. 0,17 g $CaO/100$ cm^3, której odpowiada pH soku (po zagrzaniu) ok. 11,0 i alkaliczność odcedzonego soku ok. 0,07. W doświadczeniach laboratoryjnych przekonano się też, że defekacja sucha daje znacznie większą szybkość cedzenia aniżeli mokra.

Ogólne wyniki roboty fabrycznej, na wszystkich stacjach, w poszczególnych okresach doświadczeń, nie różniły się naogół między sobą: robota naogół była normalna, jakość soków i produktów — dobra, cukier biały — ładny. Ściślejsze dane zestawione są w Tablicach III — VII.

Zabarwienia soków były najniższe w środkowym etapie fabrykacji (B), na początku i w końcu — gorsze (Tablica III). Z danych Tablicy IV widzimy, że defekacja wstępna, pomimo użycia mniejszej ogólnej ilości wapna, dała soki nieco jaśniejsze, sposób Teatini'ego — jeszcze nieco jaśniejsze. Cukry białe (Tablica V) były we wszystkich okresach bardzo dobre, o niskiem zabarwieniu, małej ilości popiołu rozpuszczalnego i pH od 7 do 8. Cukry surowe (Tablica VI), naogół też przez całą kampanję zupełnie dobre, w miarę biegu kampanji stawały się nieco gorsze (niższe rendement etc.). Z analiz soków gęstych i cukrzyc ze środkowego okresu kampanji (Tablica VII) widać, że sposób Teatini'ego miał nieznaczną przewagę nad samą defekacją wstępną i nad zwykłą defekacją.

Ogólnym wnioskiem z doświadczeń fabrycznych w cukrowni Sz. jest ten, iż raz jeszcze udowodnione zostało, że można pracować — bez uszczerbku dla jakości roboty — ze znacznie mniejszą ilością wapna, niż to czyni większość cukrowni polskich. Cukrownia Sz. zużyła przeciętnie 1,25% CaO, stosując przy ,,zwykłej ''robocie — 1,33% CaO, a przy defekacji wstępnej i sposobie Teatini'ego w pewnych okresach (V, VI) nawet 1,0% CaO. Możność użycia przy ,,zwykłej'' robocie tak małej ilości CaO należy przypisać temu, że cukrownia stosuje suchą defekację i poddaje sok pewnemu rodzajowi wstępnej defekacji. Przy takim sposobie — defekacja wstępna lub sposób Teatini'ego dają już tylko nieznaczną poprawę jakości soków.

W drugiej części pracy opisane są *doświadczenia laboratoryjno-techniczne*, wykonane wspólnie z p. M. Werkenthin i p. S. Ziemińskim w styczniu — marcu 1933 r. Głównym celem doświadczeń było porównanie między sobą: 1) defekacji mokrej zwykłej, 2) defekacji suchej, 3) zastosowania defekacji wstępnej i 4) sposobu Teatini'ego. Podany jest dość szczegółowo sposób wykonania doświadczeń. Sok dyfuzyjny otrzymywano w doświadczalnej fabryczce Zakładu Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej, oczyszczanie zaś soków prowadzono w ,,mikro-fabryczce'' (skala — 3 litry soku na doświadczenie). Wyniki doświadczeń zebrane są w Tablicach VIII — XV.

Wpływ ilości użytego wapna przy zwykłej defekacji mokrej uwidoczniony jest w Tablicy VIII; stosowano: 2,4%, 1,8% i 1,2% *CaO;* użycie większej ilości wapna znacznie zwiększa szybkość cedzenia i poprawia jakość soku: zmniejsza zabarwienie, obniża zawartość popiołu (konduktometrycznego) i soli wapniowych oraz podwyższa spółczynnik czystości.

Defekacja sucha w porównaniu ze zwykłą mokrą daje, przy prawidłowem wykonaniu (energiczne mieszanie soku z wapnem dla uniknięcia miejscowego przegrzania soku), znacznie lepsze wyniki (Tablica IX): znacznie większą szybkość cedzenia i lepszą jakość soków. Te dobre wyniki należy, zapewne, przypisać rodzajowi defekacji wstępnej („stopniowej"), która zachodzi przy stopniowem lasowaniu wapna i przechodzeniu do soku; na dojście soku do $pH = 11{,}0$ trzeba było ok. 2 — 3 *min.* Pewną rolę mogła też odgrywać większa rozpuszczalność *CaO* w soku: przy defekacji suchej znajdowano 0,35 — 0,45 *g CaO*/100 cm^3 (w 80°), przy mokrej — 0,20 — 0,22. Przy wadliwem wykonaniu defekacji suchej lub przy długo przechowywanych burakach (Tablice X, XI) otrzymuje się soki gorszej jakości, ale szybkość cedzenia pozostaje zawsze większa, aniżeli przy defekacji mokrej.

Defekacja wstępna (zimna), poprzedzająca główną mokrą defekację (gorącą), dała też znaczne zwiększenie szybkości cedzenia i pewną poprawę jakości soku (Tablica XIII). Uzupełnienie defekacji wstępnej dodawaniem SO_2 (sposób Teatini'ego) daje nieznaczną poprawę roboty (Tablica XIV).

Porównanie defekacji suchej (bez wstępnej) i mokrej, uzupełnionej wstępną (Tablica XV), wykazało, że sucha daje większą szybkość cedzenia, lecz wstępna — lepszą jakość soków.

Kilka doświadczeń, wykonanych na większą skalę, na warsztacie fabryczki doświadczalnej, potwierdziło, że przy defekacji suchej uzyskuje się znacznie większą szybkość cedzenia, aniżeli przy mokrej.

Wnioskiem praktycznym, wynikającym z dotychczasowych fabrycznych i laboratoryjnych doświadczeń autora, a także Berlińskiego, Praskiego i Brneńskiego Instytutów Cukrowniczych, jest stwierdzenie wybitnych korzyści, jakie daje prawidłowo wykonana *defekacja wstępna*, szczególniej zimna. Omówione są zasady prawidłowego wykonania defekacji wstępnej. Znaczne zalety posiada też *defekacja sucha.*

W *uzupełnieniu* opisane są pokrótce najważniejsze *„nowe" sposoby wykonania defekacji*: sposób Teatini'ego, sama defekacja wstępna, sposób Dědek'a i Vašatko, zawracanie soku I saturacji (sposób Troye'go), sposób *U.N.I.S.*, zimna defekacja mokra (połączona ze wstępną), defekacja sucha (w nowem oświetleniu), sposób Staněk'a, sposób przesaturowania soku I saturacji. Ze wszystkich tych sposobów najlepszą wydaje się zimna defekacja wstępna, ewentualnie zakończona również zimną defekacją główną.

K. SMOLEŃSKI.
Professeur.

Etudes sur les différents procédés de chaulage.

Résumé.

Le compte-rendu des essais d'usine, effectués dans la sucrerie de Szamotuły en collaboration avec les Ingénieurs M. Werkenthin et St. Moliński pendant la campagne 1932/33, constitue la première partie des présentes étu-

des. Le but essentiel de ces essais était d'établir plus précisément encore la valeur technique du procédé Teatini et de l'application du préchaulage tel quel.

En dressant le programme des essais il fallait compter avec certaines singularités de la sucrerie de Szamotuły. Cette sucrerie possède un four à chaux de très petites dimensions et par conséquent elle ne peut employer au chaulage plus de 1,3 — 1,4% de chaux. Le chaulage s'effectue dans cette sucrerie depuis des années avec de la chaux sèche. Le chaulage en morceaux est accompagné d'un genre de préchaulage avec du jus déféqué ce qui est conditionné par certains détails dans la construction des défécateurs (Fig. 1): les défécateurs retiennent toujours la moitié de leur contenu, c'est à dire du jus qui vient d'être chaulé. La surface filtrante des filtres-presses de première carbonatation n'est pas abondante et se chiffre par 35 m² pour 100 tonnes de betteraves travaillées en 24 heures. Un tiers de la production totale de la sucrerie c'est du surce blanc, fabriqué exclusivement à partir des jus purs de betteraves, sans reprendre nuls égouts ni sirops de refonte, et deux tiers de la production c'est du sucre brut.

La I-ière Table contient le plan effectif des essais d'usine. Ce plan comprend les trois périodes principales A, B et C; chacune de ces périodes se compose du procédé ordinaire — chaulage avec 1,3% de chaux sèche, de l'application du préchaulage à froid dans les bacs-mesureurs et du procédé Teatini — préchaulage suivi de SO_2 *liquide.*

Dans des essais préliminaires on détermina la quantité de chaux à introduire dans le jus de diffusion pendant le préchaulage pour obtenir une bonne coagulation des colloïdes. La Table II et le graphique Fig. 2 contiennent les résultats de ces essais. On reconnût que la dose nécessaire de chaux était 0,17 gr de CaO pour 100 cm³ de jus, ce qui donnait un pH du jus (après chauffage) près de 11,0 et une alcalinité du jus filtré d'à peu près 0,07% CaO. Les essais préliminaires (essais effectués au laboratoire de la sucrerie) prouvèrent encore, que les jus chaulés avec de la chaux sèche filtraient après la carbonatation beaucoup plus rapidement, que les jus chaulés avec du lait de chaux.

Les résultats du travail aux différents postes de l'usine étaient à peu près égaux pendant les différentes périodes des essais: le travail était en général régulier, les jus et les produits étaient sains et normaux, le sucre blanc — de bonne qualité. Des résultats plus détaillés sont donnés dans les Tables III à VII.

Les colorations des jus étaient les moindres au milieu de la campagne sucrière (période B), au commencement et à la fin de la fabrication ces colorations étaient plus élevées (Table III). Les données de la IV-ième Table montrent, que l'application du préchaulage donne des jus moins colorés, malgré que la quantité de chaux totale est inférieure; le procédé Teatini — des jus encore plus clairs. Les sucres blancs (Table V) étaient de très haute qualité pendant toutes les périodes des essais; ces sucres possédaient une coloration minimum, contenaient très peu de cendres solubles, le pH de ces sucres était 7 — 8. Les sucres bruts (Table VI), étant en général aussi de très bonne qualité, montrent une chute inconsidérable de leur qualité et de leur rendement au cours de la campagne. Les analyses des sirops et des masses-cuites du milieu de la campagne donnent preuve d'un certain avantage du procédé Teatini sur le préchaulage et sur le chaulage ordinaire.

La conclusion générale, qu'on peut tirer des essais de Szamotuły est

la suivante: ces essais ont encore une fois prouvé, qu'on pouvait travailler avec une quantité totale de chaux bien inférieure à la quantité que la plupart des sucreries polonaises employai, sans produire aucun détriment à la qualité du travail. La sucrerie de Szamotuły consomma en moyenne 1,25% de chaux, employant pour le chaulage ordinaire 1,33% CaO, pour le préchaulage et le procédé Teatini pendant certaines périodes (V, VI) même 1% de CaO. La possibilité d'employer dans la sucrerie de Szamotuły une quantité tellement réduite de chaux pour faire le chaulage ordinaire doit être attribuée au fait, que cette sucrerie chaule ses jus avec de la chaux sèche et que les jus subissent un genre de préchaulage. Vu ce mode de travail, appliqué de règle à Szamotuły, — le préchaulage et le procédé Teatini ne peuvent donner qu'une amélioration peu considérable des jus.

La seconde partie des études contient une description des essais techniques effectués en échelle de laboratoire aux mois de Janvier — Mars 1933 en collaboration avec les Ingénieurs M. Werkenthin et S. Ziemiński. Ces essais avaient pour but la comparaison 1. du chaulage ordinaire avec du lait de chaux, 2. du chaulage avec de la chaux sèche, 3. de l'application du préchaulage et 4. du procédé Teatini. L'auteur donne une description détaillée de la manière, dont ces essais étaient exécutés. Le jus de diffusion était obtenu dans la batterie de diffusion appartenant à l'usine expérimentale de la Faculté de la Technologie des Hydrates de Carbone de l'Ecole Polytechnique de Varsovie. L'épuration des jus était conduite dans une petite micro-usine, dont l'échelle était 3 litres de jus par essai. Les résultats de ces recherches sont donnés dans les Tables VIII à XV.

L'effet de la quantité de chaux, employée pour le chaulage ordinaire est montré dans la Table VIII. On essaya les quantités 2,4%, 1,8% et 1,2% de CaO. Des quantités plus grandes de chaux augmentent la vitesse de la filtration des jus carbonatés et donnent des jus de meilleure qualité: la coloration des jus est inférieure, la teneur en cendres conductométriques et en sels de chaux est moindre, la pureté est plus élevée.

Le chaulage avec de la chaux sèche, régulièrement conduit (agitation énergique du jus pour éviter un surchauffage local) donne des résultats considérablement plus avantageux que le chaulage ordinaire à lait de chaux (Table IX): la vitesse de la filtration des jus carbonatés est augmentée, les jus sont meilleurs. Ces résultats avantageux doivent être attribués sans doute à une sorte de préchaulage („chaulage graduel"), qui a lieu pendant l'extinction de la chaux vive et pendant sa dissolution dans le jus. Le jus atteignait un pH de 11 après 2 — 3 minutes de chaulage à la chaux sèche. Une solubilité plus grande de la chaux, employée en morceaux, pouvait aussi entrer en jeu: la quantité de CaO dissoute dans le jus chaulé avec de la chaux sèche était 0,35 — 0,45 gr (température 80°), — dans le jus chaulé avec du lait de chaux — 0,20 — 0,22 gr de CaO sur 100 cm^3. Si le chaulage avec de la chaux sèche est accompli défectueusement ou si les betteraves sont ensilées longtemps (Tables X et XI) les jus deviennent moins bons, mais la vitesse de la filtration des jus carbonatés reste toujours supérieure à celle du chaulage avec du lait de chaux.

Le préchaulage (à froid), qui précède le chaulage principal (à chaud), produit aussi une augmentation considérable de la vitesse de la filtration et une certaine amélioration du jus (Table XIII). Le complément du préchaulage par l'introduction du SO_2 (procédé Teatini) donne une certaine amélioration du travail (Table XIV).

La comparaison du chaulage à la chaux vive (sans préchaulage) et du chaulage au lait de chaux précédé d'un préchaulage (Table XV) montre, que le premier donne une vitesse supérieure de la filtration des jus carbonatés, tandis que le second donne de meilleurs jus.

Quelques essais, effectués sur une échelle plus grande dans l'usine expérimentale-même, confirmèrent qu'on obtient une vitesse de filtration considérablement plus élevée pour le chaulage avec de la chaux sèche que pour le chaulage avec du lait de chaux.

La conclusion pratique qui peut être déduite des essais d'usine et de laboratoire, effectués jusqu'à présent par l'auteur et aussi par les Instituts de Berlin, de Prague et de Brno, est la confirmation des avantages remarquables, produits par un préchaulage régulier, spécialement par le préchaulage à froid. L'auteur précise les principes à suivre pour conduire rationnellement le préchaulage des jus de diffusion. Le chaulage avec de la chaux vive possède aussi des avantages considérables.

Dans un supplément spécial l'auteur décrit en raccourci les principaux „nouveaux" procédés de chaulage: le procédé Teatini, l'application du préchaulage tel quel, le procédé Dědek et Vašatko, la rentrée du jus de I-ière carbonatation (procédé Troye), le procédé Unis, le chaulage à froid avec du lait de chaux (précédé d'un préchaulage), le chaulage avec de la chaux sèche (d'un nouveau point de vue), le procédé Staněk, le procédé d'une carbonatation excessive du jus. Le préchaulage à froid, suivi du chaulage principal également à froid, semble être le procédé le meilleur.

LITERATURA.

(Dalszy ciąg spisu literatury, podanego w „Gazecie Cukrowniczej", tom **70**, 1932 rok, str. 596, oraz w „Pracach Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego w latach 1928—1931", str. 97).

1. Prof. K. Smoleński i inż. M. Werkenthin. Sposób D. Teatini'ego w teorji i w praktyce. Gaz. Cukr. **70**, 1932 r., str. 551, 559, 585 i Prace C. L. C. 1928—31, str. 53.
2. Inż. J. Szyfer. Oczyszczanie soku dyfuzyjnego przy pomocy wapna nielasowanego. Gaz. Cukr. **69**, 1931 r., str. 339.
3. Inż. K. Wysocki. Nowsze badania nad nawapnianiem soków cukrowniczych. Gaz. Cukr. **71**, 1932 r., str. 44.
4. O. Spengler, S. Böttger, F. Tödt. Weitere Versuche über die zweckmässigste Art der Scheidung, insbesondere über Schlammsaftrücknahme. Z. V. D. Z. **82**, 1932, S. 205.
5. O. Spengler. Einige Kampagne-Erfahrungen über Vorscheidung. Z. V. D. Z. **82**, 1932, S. 451; Deutsche Zuckerind. **57**, 1932, S. 279.
6. O. Spengler, G. Bartsch, J. Wigand. Über Vorreinigung des Rohsaftes durch Abschleuderung der ausflockbaren Nichtzuckerstoffe vor der Scheidung. Z. V. D. Z. **82**, 1932, S. 479.
7. O. Spengler, F. Tödt, St. Böttger. Weitere Untersuchungen über Saftreinigung, insbesondere über Trocken- und Nassscheidung. Z. V. D. Z. **82**, 1932, S. 617.
8. O. Spengler, St. Böttger, F. Tödt. Über die praktische Durchführbarkeit der verschiedenen Vorscheidearten. Z. V. D. Z. **82**, 1932, S. 653.
9. O. Spengler, St. Böttger. Über die Ermittlung des optimalen Punktes bei der Endsaturation. Z. V. D. Z. **83**, 1933, S. 11.
10. O. Spengler, St. Böttger. Über die zweckmässigste Zugabe des Scheidekalkes zum kalten Rohsaft. Z. V. D. Z. **83**, 1933, S. 107.

11. O. Spengler, F. Tödt, St. Böttger. Die unterschiedliche Wirkung der optimalen Vorscheidung bei verschiedenartiger praktischer Durchführung. Z.V.D.Z. **83**, 1933, S. 191.
12. O. Spengler, St. Böttger. Über den Einfluss des Rübenmaterials auf die Vorscheideeffekte. Z. V. D. Z. **83**, 1933, S. 541.
13. O. Spengler. Über Fehler im Betriebe, welche die Qualität der Säfte und Rohzucker beeinflussen. Deutsche Zuckerind. **58**, 1933, S. 73, 93.
14. H. Claassen. Über die Dauer der Saturation und Ausnutzung der Kohlensäure im Saturationsgas bei verschiedenen Arbeitsweisen. Centralblatt Zuckerind. **40**, 1932, S. 682.
15. H. Claassen. Über die Wirtschaftlichkeit der modernen Saftreinigungsverfahren. Deutsche Zuckerind. **58**, 1933, S. 380.
16. P. Müller. Über Vorsaturation. Deutsche Zuckerind. **57**, 1932, S. 345.
17. W. Regner. Ein Beitrag zur Vorscheidung. Deutsche Zuckerind. **57**, 1932, S. 549.
18. K. Miehe, W. Witt. Praktische Erfahrungen bei optimaler kalter Vorscheidung mit Kalkmilch. Centralblatt Zuckerind. **40**, 1932, S. 916.
19. H. Mohrmann. Optimale Vorscheidung. Centralblatt Zuckerind. **40**, 1932, S. 937.
20. Th. Herke, N. Rempel. Beobachtungen über die Saftreinigung in der Kampagne 1932. Deutsche Zuckerind. **58**, 1933, S. 18.
21. H. A. Schlosser, B. Heinemann. Über Saftverfärbung und Saftreinigung. Die warme Vorscheidung. Deutsche Zuckerind. **58**, 1933, S. 125.
22. F. Soldner. Vorscheideversuche in der Zuckerfabrik Delitzsch. Deutsche Zuckerind. **58**, 1933. S. 164.
23. B. Brukner. Die technische Durchführung der Vorscheidung. Deutsche Zuckerind. **58**, 1933, S. 185.
24. W. Geese. Einige praktische Erfahrungen über die Vorscheidung nach Spengler. Deutsche Zuckerind. **58**, 1933, S. 301.
25. Solon. Welche Fortschritte sind in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Saftreinigung erzielt worden. Centralblatt Zuckerind. **41**, 1933, S. 440.
26. K. Šandera. Der Einfluss von Melassezusatz auf den Verlauf der Scheidung des Diffusionssaftes. Zeitschr. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **56**, 1931/32, S. 364.
27. A. Böhm. Über Saftreinigung. Zeitschr. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **56**,, 1931/32, S. 382.
28. J. Dědek, J. Vašatko. Vorläufige Mitteilung zur sparsamen Scheidung der Rübensäfte mit Kalk. Zeitschr. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **56**, 1931/32, S. 399
29. J. Dědek, J. Vašatko. Sparscheidung des Rübensaftes mit Kalk. Zeitschr. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **57**, 1932/33, S. 1.
30. Dm. Ivančenko, V. Kasjanow. Sparvorscheidung. Zeitschr. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **57**, 1932/33, S. 290.
31. L. Dostal. Einfluss der Schlammrückführung auf die Filtration und die Beschaffenheit der Säfte. Zeitschr. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **56**, 1931/32, S. 425.
32. V. Konn. Über die physikalische und chemische Aktivität des Kalkes bei der technischen Saturation. Zeitschr. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **57**, 1932/33, S. 11.
33. Fr. Paulik. Einfluss rasch aussaturierten Saftes auf die Filtrationsgeschwindigkeit und leichte Schlammaussüssung. Zeitschr. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **57**, 1932/33, S. 69.
34. J. Brzek. Das Schäumen von fraktioniert geschiedenen Säften. Zeitschr. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **57**, 1932/33, S. 236.
35. E. Saillard. Le travail dans la Sucrerie Ham. Suppl. Circ. Hebdom. **44**, 1932, N. 2279; Centralblatt Zuckerind. **40**, 1932, S. 918.
36. E. Saillard. Les essais sur la prédéfécation à l'Institut de Sucrerie de Berlin. Suppl. Circ. Hebdom. **44**, 1932, N. 2239.
37. E. Saillard. La manière la plus rationnelle de faire la prédéfécation, par Spengler, Böttger et Tödt. Suppl. Circ. Hebdom. **44**, 1932, N. 2244.

38. E. Saillard. Epuration et chauffage. Suppl. Circ. Hebdom. **44**, 1932, N. 2245,
39. N. Levy. Un procédé ancien d'épuration des jus de betteraves. Bull. Assoc. Chim. Sucrerie **49**, 1932, p. 41.
40. — Le rôle du carbonate de chaux dans l'épuration. Bull. Assoc. Chim. Sucrerie **49**, 1932, p. 76.
41. D. Teatini. L'épuration en Sucrerie. Bull. Assoc. Chim. Sucrerie **49**, 1932. p. 129.
42. D. Sidersky. Le procédé de Toury de coagulation des jus verts au moyen de l'acide sulfureux. Bull. Assoc. Chim. Sucrerie **49**, 1932, p. 130.
43. R. Dutilloy. L'épuration en Sucrerie. Bull. Assoc. Chim. Sucrerie, **49**, 1932, p. 142.
44. H. Colin, A. Chaudun. La floculation des jus végétaux en milieu alcalin. Bull. Assoc. Chim. Sucrerie **49**, 1932, p. 172.
45. M. Lambert. Jus verts et acide sulfureux. Bull. Assoc. Chim. Sucrerie **49**, 1932, p. 195.
46. J. Barbaudy. Sur la floculation des jus de betteraves. Bull. Assoc. Chim. Sucrerie **50**, 1933, p. 9.
47. R. Dutilloy. Floculation et pré-chaulage. Bull. Assoc. Chim. Sucrerie **50**, 1933, p. 260.
48. F. Baerts, P. Delvaux. Nouvelles données sur l'épuration des jus de betteraves en rapport avec les procédés récents de préchaulage. Sucrerie Belge **52**, 1933, p. 328, 347, 365.
49. P. Lewin. Opyty w kampaniju 1930/31. Znaczenije prodołżitielnosti defekacii. Nauk. Zapiski 1932, zesz. 15, str. 91.
50. I. Minc, B. Krasilszczikow, Głuchowskij, Udowiczenko. Opyty oczistki soka małymi koliczestwami izwiesti po sposobu Unis'a na Bobrowickom i Jałtuszkowskom Sachzawodach w proizwodstwo 1931/32 g. Nauk. Zapiski 1932, zesz. XVI — XVII, str. 13.
51. Minc. Opyty defekacii małymi koliczestwami izwiesti po sposobu Fridrich'a — Unis'a. Nauk. Zapiski 1932, zesz. XVI — XVII, str. 161.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze.

Zakopane, lipiec — sierpień 1933 r.

II.

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Oczyszczanie soków sposobem T-wa „Mutosel".*)

I.

Przed paru tygodniami otrzymaliśmy, za pośrednictwem Zachodnio-Polskiego Związku Cukrowniczego, list od p. J. Horowicza (z Paryża). P. Horowicz, jako przedstawiciel na Polskę francuskiego Towarzystwa „Mutosel" proponuje nabycie licencji na „pewne zmiany (opatentowane) w procesie fabrykacji cukru, które w rezultacie dają ok. 10 franków oszczędności w kosztach produkcji na 100 *kg* cukru oraz powiększenie wydajności o 6 — 7%". Koszty licencji mają wynosić, oprócz niewielkiej sumy przy podpisaniu kontraktu, 2,5 fr. od 100 *kg* wyprodukowanego cukru (w liście nie uwyraźniono, przez ile lat miałyby trwać te opłaty).

Owe „zmiany", o których mowa w liście, dotyczą sposobu oczyszczania soków. Do listu załączono odbitki z kilku prac p. Austerweil'a, dotyczących ogólnych własności „zeolitów", sposobu ich działania i różnych zastosowań, oraz z dwóch artykułów p. Jeanprost'a, omawiających zastosowanie „zeolitów" w cukrownictwie. Z materjałów tych widać, że T-wo „Mutosel" zajmuje się wprowadzeniem do różnych gałęzi przemysłu zastosowania t. zw. „zeolitów", t. j. uwodnionych podwójnych gliniano-krzemianów, posiadających pewien ruchliwy, wymienny katjon (np. $Ca^{\cdot\cdot}$), zdolny przy zetknięciu z roztworem, zawierającym inny katjon (np. $K^{\cdot}$), do wzajemnej wymiany, przez którą np. jon $K^{\cdot}$ z roztworu przechodzi do „zeolitu" (w którym zostaje „uwięziony" w postaci nierozpuszczalnej), a na jego miejsce równoważna ilość jonów $Ca^{\cdot\cdot}$ przechodzi z zeolitu do roztworu. Po dojściu do stanu równowagi stosunek stężenia wymienianego jonu (np. $Ca^{\cdot\cdot}$) w roztworze do stężenia w zeolicie jest stały. Wynika z tego, że przez jednorazowe potraktowanie roztworu zeolitem można wymienić jony, np. zastąpić w roztworze $K^{\cdot}$ przez $Ca^{\cdot\cdot}$, tylko w pewnej części. Chcąc możliwie znaczną część jonów roztworu (np. $K^{\cdot}$) wymienić na jony pierwotnego zeolitu (np. $Ca^{\cdot\cdot}$), należy użyć bardzo znaczną ilość zeolitu w stosunku do roztworu. Lepiej jest, zamiast tego, roztwór, który przereagował z jedną porcją zeolitu, doprowadzić do zetknięcia z drugą porcją świeżego zeolitu; po 4 — 5-krotnem powtórzeniu tej operacji

---

*) Odczyt, wygłoszony na posiedzeniu Koła Techników Cukrowników dn. 16 stycznia 1933 r. Gaz. Cukr., **72**, 1933 r., str. 144.

można otrzymać prawie 100%-ową wymianę. Najlepiej zaś, zdaniem naszem, zastosować przeciwprąd między zeolitem i roztworem, stosując np. baterję naczyń w rodzaju naszej baterji dyfuzyjnej.

W cukrownictwie zeolity mają być stosowane w sposób następujący. Sok dyfuzyjny, po wykonaniu defekacji wstępnej niewielką ilością wapna, bez odcedzania, ma iść na „wymieniacze" (échangeurs), załadowane zeolitem. Przy tem, według słów listu p. Horowicza, „wszystkie zasady, mineralne i organiczne, zatrzymane zostają przez zeolit i soki otrzymuje się o Q = 99!. Zeolit w aparacie zostaje zregenerowany i może służyć do nieskończoności. Ilość zeolitu w obrocie ma wystarczać 4 — 5% na wagę buraków".

Tak wygląda sprawa według reklamowych danych p. H.

W pierwszym artykule p. Jeanprost'a[1]) znajdujemy prawie wyłącznie rozumowania ogólne, niepoparte, niestety, badaniami, choćby laboratoryjnemi, na sokach cukrowniczych. W drugim artykule[2]) p. Jeanprost mówi o zeolitach „obciążonych glinką" $[Al(OH)_3]$. Te nowe zeolity mają znacznie odbarwiać soki oraz nietylko wymieniać katjony (np. $K^{\bullet}$ soku na $Ca^{\bullet\bullet}$), ale także strącać i zatrzymywać anjony (resztki kwasowe) czyli uwalniać sok całkowicie od większości zawartych w nim soli potasowych kwasów organicznych. Ilość popiołu w sokach, oczyszczonych temi zeolitami, ma się zmniejszać o 75%, ilość azotu — o 90%. Niestety, na potwierdzenie tych danych przytoczone jest jedno jedyne doświadczenie laboratoryjne.

Sok, wyciśnięty z buraka, o czystości 86,3, po oczyszczeniu zeolitem dał Q = 94,6; zawartość popiołu z 0,51% spadła do 0,125%, a zawartość azotu z 0,215 — do 0,022%. Szkoda, że nie podano, jaka przytem została użyta ilość zeolitu w stosunku do soku.

II.

Dawniejsze badania nad zastosowaniem zeolitów do oczyszczania soków.

Wynalazcy sposobu T-wa „Mutosel" (za których należy, widocznie, uważać pp. Austerweil'a i Jeanprost'a) przedstawiają sprawę tak, jakgdyby oni pierwsi i jedyni stosowali zeolity do oczyszczania soków cukrowniczych. W rzeczywistości zaś analogiczne sposoby oczyszczania soków były proponowane i wypróbowane już dawno, bo ok. 30 lat temu. Zanim więc przejdziemy do rozważenia, krytyki i oceny sposobu T-wa „Mutosel", zapoznamy czytelnika w krótkości z wynikami dawniejszych badań.

W 1896 r. niejaki Fr. Harm (z Wrocławia) opatentował „Sposób oczyszczania soków cukrowniczych zapomocą, żelazistej gliny, bogatej w krzemionkę"[3]).

W latach 1901 — 1903 Dr. A. Rümpler (autor znanego podręcznika „Cukrownictwa" i książki „O niecukrach buraka") ogłosił drukiem parę artykułów[4]), w których, między innemi, dał wytłumaczenie oczyszczają-

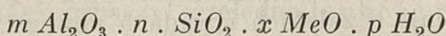
[1]) Bulletin de l'Association des chimistes, t. 49, s. 189.

[2]) Ibidem, t. 49, s. 206.

[3]) D. R. P. 95447, 1896 r. Zeit. d. Ver. deutsch. Zucker ind., t. 47, 1897 r., s. 1089.

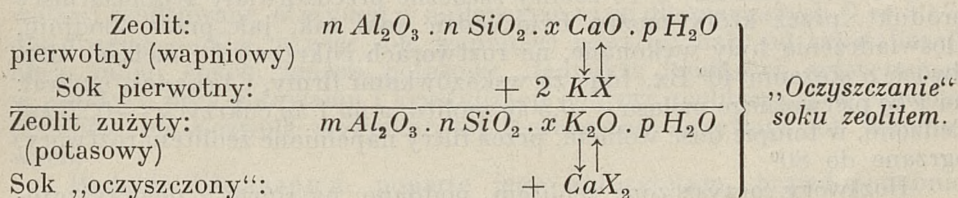
[4]) Deutsche Zuckerindustrie, t. 26, 1901 r., s. 585 i 625; Zeit. des Ver. deutsch. Zuckerind., t. 53, 1903 r., s. 798.

cego działania gliny, używanej w sposobie Harm'a, na soki cukrownicze, przypisując to działanie zawartym w glinie zeolitom. „Zeolitami" nazywano już oddawna pewne mineralne składniki gleby rodzajnej, posiadające zdolność do zatrzymywania w glebie soli potasowych w stanie niewymywalnym. Wiadomo też już było dawniej, że istnieją pewne naturalne minerały (np. Natrolit), obdarzone tą samą własnością. Te zeolity są uwodnionemi gliniano-krzemianami, których skład, w ogólnej postaci, da się przedstawić wzorem:



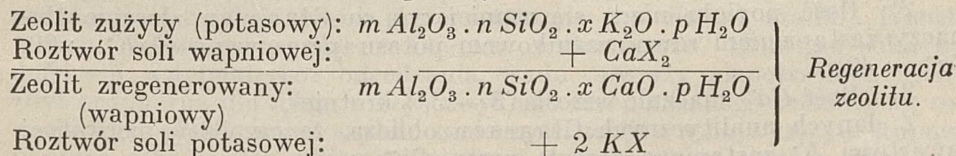
MeO jest to tlenek tego czy innego metalu (np. CaO), którego katjon (np. $Ca^{\cdot\cdot}$) zdolny jest przy zetknięciu się z roztworem soli innego katjonu (np. $K^{\cdot}$) do wymiany. Na tej wymianie oparte jest „oczyszczające" działanie zeolitu na soki cukrownicze, ściślej na zawarte w nich sole potasowe kwasów organicznych.

Działanie to da się ująć w następujący schemat:



Tworzy się więc po pewnym czasie działania zeolitu (osiągnięcie równowagi): sok „oczyszczony", w którym pewna część $K^{\cdot}$ zastąpiona została przez $Ca^{\cdot\cdot}$, czyli część soli potasowych (KX) zastąpiona została przez odpowiednie sole wapniowe ($Ca\,X_2$), oraz zeolit zużyty, w którym pewna część $Ca^{\cdot\cdot}$ zastąpiona została przez $K^{\cdot}$. Wymiana zachodzi w stosunkach równoważnikowych. W stanie równowagi stosunek stężenia danego katjonu w roztworze do jego zawartości w zeolicie jest stały. Jeżeli traktować roztwór b. znaczną ilością zeolitu (lub parokrotnie poddać roztwór działaniu nowych porcyj zeolitu), to prawie cały $K^{\cdot}$ w roztworze może być zastąpiony przez $Ca^{\cdot\cdot}$.

Jeżeli teraz, odwrotnie, poddać utworzony przy „oczyszczaniu" zeolit potasowy działaniu wody wapiennej lub roztworu soli wapniowej, to powstaje znów zeolit wapniowy: zeolit zostaje zregenerowany:



Rümpler proponował do oczyszczania soków cukrowniczych zeolity sztuczne, otrzymywane przez niego z cementu portlandzkiego. Jednakże zeolity te posiadały niedostateczną zdolność do wymiany katjonu ruchliwego i z powodu wysokiego stopnia rozdrobnienia nie nadawały się do cedzenia przez nie soku. Oczyszczaniu, według opinji Rümpler'a, winny być poddawane soki, oczyszczone już w zwykły sposób (sok rzadki lub sok gęsty); traktowanie zeolitem soków surowych uważa Rümpler za niewłaściwe.

Dopiero Gans (1907 r.) otrzymał silnie działające sztuczne zeolity przez stopienie glinki lub czystej gliny z krzemianami ewentualnie z wę-

glanem sodu i krzemionką[5]). Po wyługowaniu wodą otrzymuje się materjał dobrze nadający się do cedzenia przez niego soku i posiadający znaczną zdolność do wymiany jonów. Gans wykonał także pewne doświadczenia nad oczyszczaniem roztworów cukrowniczych, otrzymując, jakoby, dobre rezultaty.

Sposób oczyszczania soków cukrowniczych zeolitami, który tu możemy nazwać sposobem „Harma — Rümplera — Gansa", wzbudził pewne zainteresowanie w cukrowniach niemieckich i był wypróbowany w paru fabrykach. Opinje o zaletach i wadach nowego sposobu zostały, jak to zwykle bywa, podzielone, jednakże przeważyła (prawdopodobnie słusznie) opinja ujemna i sposób ten nie został wprowadzony do praktyki.

Jedyne objektywne i naukowe studjum nad tym sposobem oczyszczania soków należy do Claassen'a[6]) (1907 r,). Claassen wypróbował w doświadczeniach laboratoryjnych, przeprowadzonych na większą skalę, zeolity sztuczne, fabrykowane — pod nazwą „Permutytów" — przez firmę J. D. Riedel (Berlin)[7]). Te zeolity sztuczne przedstawiały gruboziarnisty produkt, przez który można było cedzić soki tak, jak przez spodjum. Doświadczenia były wykonane: na roztworach cukrzycy I i melasu, obydwóch o stężeniu 40° Bx. Idąc za wskazówkami firmy, Claassen używał: na 1 *kg* pierwotnego melasu — 0,5 *kg* zeolitu, a na 1 *kg* cukrzycy — 0,25 *kg*. Cedzono, w tempie dość wolnem, przez filtry napełnione zeolitem roztwory, ogrzane do 80°.

Roztwory, oczyszczone zeolitem, poddano, na równi z nieoczyszczonemi roztworami, odparowaniu pod próżnią. Roztwory, nietraktowane zeolitem, dały się normalnie zagęścić aż do stężenia ok. 82° Bx. Natomiast roztwory „oczyszczone" zeolitem, w których sole potasowe zastąpione zostały przez sole wapniowe, pieniły się w tak silnym stopniu, że nie było mowy o zagęszczeniu ich pod próżnią i trzeba je było zagęścić w wielkich płaskich misach na łaźni wodnej.

Dokładne analizy chemiczne pierwotnych i cedzonych przez zeolit roztworów wykazały, że:

1) Spółczynnik czystości nie uległ widocznej poprawie:

	Cukrzyca I	Melas
Pierwotny roztwór	90,2	61,6
Traktowany zeolitem	90,4	62,4.

2) Ilość popiołu nieco się zmniejszyła,co Claassen słusznie tłumaczy zastąpieniem równoważnikowem potasu przez wapń ($2\,K^{\cdot} \longrightarrow 80$; $Ca^{\cdot\cdot} \longrightarrow 40$).

3) Ilość $Ca^{\cdot\cdot}$ znacznie wzrosła (3 — 3½ krotnie).

Z danych analitycznych Claassen oblicza, że ok. 50% pierwotnej zawartości $K^{\cdot}$ zastąpione zostało przez $Ca^{\cdot\cdot}$.

4) Ilość niecukrów organicznych pozostała bez zmiany.

5) Zabarwienie nie uległo zmianie.

Wyniki tych analiz prowadzą, zgodnie z teorją działania zeolitów, do wniosku, że:

następuje tylko wymiana katjonów $K^{\cdot}$ na katjony $Ca^{\cdot\cdot}$; anjony i niecukry chemicznie obojętne pozostają bez zmiany, w rezultacie sole potasowe, obecne w pierwotnym roz-

---

[5]) Zeit. d. Ver. d. deutsch. Zuckerind., t. 57, 1907 r., s. 206.
[6]) Ibidem, t. 57, 1907 r., s. 931.
[7]) „Permutyty" znalazły zastosowanie do zmiękczania i odżelaziania wody.

tworze, zostają zastąpione przez sole wapniowe tych samych kwasów, rozpuszczalne w wodzie.

Nasuwa się teraz pytanie, czy zastąpienie soli potasowych przez sole wapniowe należy uważać, z punktu widzenia techniki cukrowniczej, za pożyteczne czy też za szkodliwe?

Widzieliśmy już, że roztwory zeolitowane przy zagęszczaniu pod próżnią ulegały niezmiernie silnemu pienieniu się, co uznać należy za cechę wysoce niepożądaną dla fabryki.

Dalej, Claassen oznaczył względną lepkość roztworów pierwotnych i zeolitowanych, w stężeniu 82^0 Bx i w temperaturze 45^0 i 70^0. Znalazł, że lepkość roztworów zeolitowanych jest 2—3 razy większa. Jest to znów cecha wysoce ujemna dla procesów cukrowniczych: zagęszczania, gotowania i krystalizacji (znaczne zwolnienie szybkości krystalizacji).

Wreszcie, Claassen próbował dać odpowiedź na pytanie: czy sole wapniowe są silniejszemi czy też słabszemi melasotworami, aniżeli sole potasowe. Poddając w rozmaitych warunkach krystalizacji melasy pierwotne i zeolitowane, otrzymał w najlepszym razie dla pierwszych $Q = 59{,}7$, dla drugich — 57,8, a więc sole wapniowe powstrzymały od krystalizacji nieco mniej cukru, aniżeli potasowe. Jednakże trudności, występujące w praktyce przy gotowaniu i krystalizacji cukrzyc zeolitowanych prawdopodobnie nie pozwolą wyzyskać tej teoretycznej przewagi soli wapniowych.

Badanie Claassen'a, poparte jego autorytetem, prawdopodobnie dużo przyczyniło się do tego, że zeolity nie zostały w swoim czasie wprowadzone do przemysłu cukrowniczego.

III.

Tymczasowa ocena sposobu „Mutosel".

Sposób „Mutosel" jest, jak widzimy, modyfikacją sposobu Harma—Rümplera—Gansa. Wynalazcy proponują stosować zeolity na sok surowy, po defekacji wstępnej małą ilością wapna. W takim sposobie użycia zeolitów dopatrują się tej zalety, iż czyni on zbędnemi zwykłą defekację i saturację: piec wapienny wraz z przyległościami, kotły saturacji I i błotniarki I stają się, jakoby, niepotrzebne; obiecuje to dość znaczną oszczędność na przerobie. Rümpler i Gans stosowali zeolity na sok uprzednio w zwykły sposób już oczyszczony (np. na sok rzadki). I mieli w tem, chyba, rację. Skierowanie na „wymieniacze" zeolitowe soku po defekacji wstępnej, bez odcedzania osadu, obciąży niepotrzebnie zeolit zbyt ordynarną dla niego robotą zwykłego mechanicznego cedzidła (w rodzaju filtra piaskowego), szybko zanieczyści zeolit i w najwyższym stopniu utrudni albo wręcz uniemożliwi jego regenerację. Operację zwykłego oczyszczania należy pozostawić dzisiejszym naszym tanim odczynnikom: wapnu i dwutlenkowi węgla. Jeżeli zeolity są w stanie dać lepszy skutek oczyszczenia, niż nasze zwykłe sposoby, to będą miały pole do popisu na sokach oczyszczonych (rzadkim lub gęstym).

Póki wynalazcy stosują zeolity wapniowe, to wyniki, osiągane przez nich, będą zbliżone do tych, jakie otrzymywano przed 30 laty w sposobie Harma—Rümplera—Gansa. Sole potasowe zastąpione będą przez sole wapniowe, spółczynnik czystości prawie nie ulegnie poprawie, wystąpi pienienie się roztworów i zwiększenie ich lepkości. Sposób taki nie będzie, prawdopodobnie, posiadał przemysłowej wartości.

W drugim ze wspomnianych wyżej artykułów p. Jeanprost'a jest mowa o preparowanych i używanych przez niego zeolitach, obciążonych glinką, które nazywa też „zeolitami glinowemi" („ceolite aluminé"), nie podając zresztą bliższych wiadomości o sposobie otrzymywania i ogólnych cechach takiego zeolitu. Zeolit glinowy, działając na soki cukrownicze, ma dawać nowy skutek w porównaniu z zeolitem wapniowym: nietylko wymieniać katjon $K^{\cdot}$, lecz strącać także anjony, przez utworzenie nierozpuszczalnych soli glinowych, a więc całkowicie, jakoby, usuwać pewne sole potasowe kwasów organicznych.

Jest to możliwe. Nie jest rzeczą nową, że sole glinowe wielu kwasów organicznych, znajdujących się w sokach oczyszczonych, są trudno rozpuszczalne, podczas kiedy odpowiednie sole wapniowe są jeszcze łatwo rozpuszczalne. Wodorotlenek glinu, $Al(OH)_3$, i pewne sole glinowe były już dawniej, a także ponownie dzisiaj, proponowane do oczyszczania soków. Jednakże względnie wysoka cena preparatów glinowych, trudności powstające przy odcedzaniu osadów strąconych temi preparatami, zarastanie wyparki i t. p. przeszkadzały ich wprowadzeniu do praktyki.

Gdyby działanie zeolitów glinowych okazało się tak wysoce efektywnem, jak to przypuszczają wynalazcy, wprowadzenie ich do praktyki cukrowniczej, jako pomocniczego środka do oczyszczania soków rzadkich, mogłoby posiadać wartość. Trzeba tu jednak pamiętać, że zeolity glinowe, pochłaniające, oprócz jonów $K^{\cdot}$, także sole glinowe kwasów organicznych, szybko traciłyby zdolność chłonną, a regeneracja ich byłaby zapewne trudna i kosztowna.

Z wielką ostrożnością należy traktować różne twierdzenia wynalazców, niepoparte dotychczas należytemi doświadczeniami, jako to: czystość soku oczyszczonego — 99,0 (czystość ulepu rafinadowego!); podaną przez nich ilość zeolitu, znajdującego się w obiegu, jako 4 — 5% na wagę buraków (Harm — Rümpler — Gans mówili o 25 — 40%); minimalne koszty aparatury (faktycznie, conajmniej, potrzebne będą dwie baterje „wymieniaczy", w rodzaju baterji dyfuzyjnej, jedna do oczyszczania soku, druga — do regeneracji zeolitu); łatwość wysładzania zeolitu i łatwość regeneracji (nasuwają się tu bardzo poważne zastrzeżenia); możność usunięcia zwykłej defekacji i saturacji (o czem mówiliśmy wyżej), a w rezultacie obniżenie, jakoby, kosztów produkcji worka cukru o 10 fr. fr. (z których 2,5 fr. mają pójść na opłaty licencyjne).

Cały sposób T-wa „Mutosel", według naszego rozumienia, znajduje się w ręku wynalazców francuskich tymczasowo w stadjum wstępnem, jeżeli zapomnimy o nieznanych im dawnych próbach niemieckich nad analogicznem zastosowaniem zeolitów. Dopiero wypróbowanie sposobu na warsztacie fabrycznym wyjaśni, co w nim jest nowego w porównaniu ze sposobem Harma — Rümplera — Gansa i da pojęcie o rzeczywistej jego wartości technicznej i handlowej

Zaszczyt fabrycznego wypróbowania sposobu T-wa „Mutosel" możemy pozostawić cukrowniom francuskim, jako bliżej stojącym do wynalazców, i spokojnie oczekiwać dalszego ciągu.

STRESZCZENIE.

Omówiony jest propagowany przez francuskie T-wo „Mutosel" sposób oczyszczania soków cukrowniczych „zeolitami" czyli uwodnionemi podwójnemi gliniano-krzemianami, posiadającemi wymienny katjon. Przy-

pomniane są dawne prace Harma, Rümplera i Gansa, zajmujące się analogicznem zagadnieniem, i wyniki badań Claassen'a, ujemnie charakteryzujące stosowanie zeolitów w cukrownictwie. Nowością, zasługującą na dalsze badanie w sposobie T-wa „Mutosel" jest zastosowanie zeolitów glinowych, zamiast używanych dawniej wapniowych. Sposób T-wa „Mutosel" znajduje się we wstępnem stadjum rozwoju i wymaga dalszych doświadczeń laboratoryjnych i fabrycznych.

K. SMOLEŃSKI.
Professeur.

Epuration des jus par le procédé „Mutosel".

Résumé.

L'auteur examine le procédé de l'épuration des jus de sucrerie, propagé par la Société Française „Mutosel". Ce procédé est fondé sur l'emploi des zéolites, c'est à dire des alumino-silicates doubles hydratés possédant un cation échangeable. L'auteur rappelle les études antérieures de Harm, Rümpler et Gans, traitant des problèmes analogiques, et les résultats des recherches de Claassen, caractérisant désavantageusement l'emploi des zéolites en sucrerie. L'innovation du procédé „Mutosel", qui mérite d'être étudiée, consiste dans l'emploi des zéolites aluminées au lieu des zéolites de chaux, employées autrefois. Le procédé „Mutosel" se trouve dans un stade de début et de développement et exige des essais ultérieurs de laboratoire et d'usine.

„Mądralin" (Dom Kasy Imienia Mianowskiego).

Luty 1933 r.

III.

Inż. T. PIETRZYKOWSKI.

O nowym sposobie kontrolowania alkaliczności na saturacji.*)

Zagadnienie oznaczeń popiołu w produktach cukrowniczych na drodze pomiarów konduktometrycznych, opracowywane przez szereg lat, zostało już pomyślnie rozwiązane, czego dowodem jest dziś kilka różnych patentów na przyrządy, pozwalające szybko i bardzo dokładnie oznaczać przewodnictwo elektryczne lub wprost popiół.

Obok tego już przed 40 zgórą laty podjęto po raz pierwszy próby zastosowania konduktometrji wprost na warsztacie fabrycznym i w pierwszym rzędzie zwrócono uwagę na możliwość ułatwienia kontroli saturacji, zwłaszcza w jej końcowem stadjum.

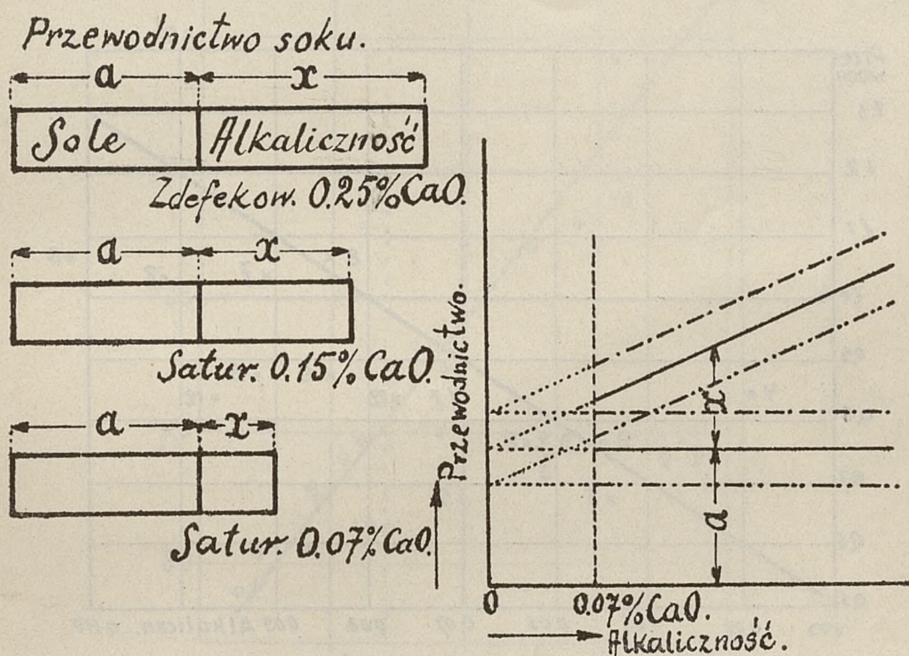
Kontrola saturacji — jak wiadomo — polega na oznaczaniu alkaliczności nawapnionego soku, poddawanego działaniu gazu saturacyjnego; alkaliczność soku, wyrażająca początkowo prawie wyłącznie zawartość wolnego, rozpuszczonego w soku, wodorotlenku wapniowego, spada w czasie gazowania na skutek wytwarzania się węglanu wapnia, strącającego się w postaci osadu.

Przewodnictwo elektryczne soku, mierzone podczas odbywającej się saturacji wykazuje spadek, co jest zrozumiałe, jeśli zważymy, że następuje wówczas zanik jonów, głównie wapniowych, pośredniczących w przewodzeniu prądu.

Sprawa uchwycenia ilościowej zależności między alkalicznością i przewodnictwem komplikuje się przez to, że wartość przewodnictwa nawapnionego soku, mierzona każdorazowo, jest sumą: 1) przewodnictwa soli (głównie potasowych), zawartych już w oczyszczanym soku dyfuzyjnym i 2) przewodnictwa roztworu wolnego wapna, przyczem to ostatnie tylko ulega zmianie podczas procesu saturacji. Przebieg zmian przewodnictwa podczas procesu oczyszczania soku przedstawia schematycznie rys. 3, na którym podany jest jednocześnie wykres, ilustrujący zależność przewodnictwa od alkaliczności w czasie saturacji. Równoległe do głównych linje przerywane wyrażają taką samą zależność dla jakiegoś innego rodzaju soku dyfuzyjnego, o mniejszej lub większej zawartości soli.

*) Gaz. Cukr., **72,** 1933 r., str. 339.

Z całego szeregu równoległych oznaczeń przewodnictw i alkaliczności można uzyskać liczbową zależność, zachodzącą między temi dwiema wielkościami; zależność ta pozwoliłaby śledzić przebieg saturacji na zasadzie wielkości przewodnictwa elektrycznego. Dzisiejsza metoda mianowania doraźnie branej próbki soku mogłaby być zastąpiona konduktometrją. Nowa metoda może, oczywiście, rozpowszechnić się wówczas, jeśli — pozwalając na taką samą dokładność — przyśpieszy lub ułatwi kontrolę. Zgóry można twierdzić, że jeśli tylko omawiana zależność będzie ustalona, jako wystarczająco dokładna, to sama kontrola zapomocą pomiarów przewodnictwa soku napewno będzie szybsza i wygodniejsza od dotychczas stosowanego mianowania.



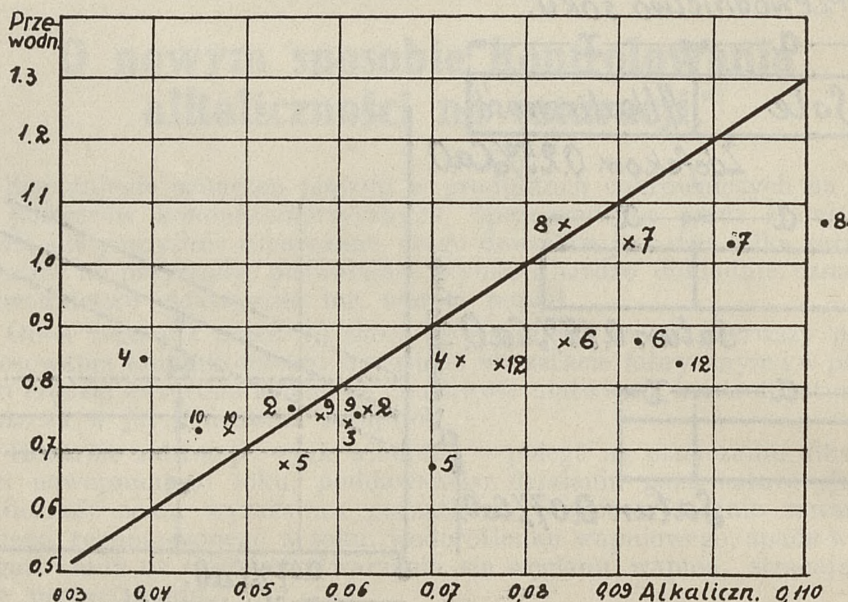
Rys. 3. Schemat, ilustrujący zmienność przewodnictwa elektrycznego soku podczas saturacji.

Postaram się przedstawić pokrótce, co w tej dziedzinie zrobiono do chwili obecnej. Otóż w celu zbadania zależności między przewodnictwem elektrycznem i alkalicznością Staněk i Šandera wykonali w Czechosłowackim Instytucie Cukrowniczym szereg doświadczeń laboratoryjnych[1]). Wyniki tej pracy, pozwoliły autorom wnioskować, że istotnie w granicach alkaliczności: ca 0,13 — 0,05% *CaO*, przewodnictwo soków saturacyjnych można przyjąć za wprost proporcjonalne do zawartości wapna. Otrzymane wyniki zachęciły nawet autorów do przeliczeń ze skali jednostek konduktometru na jednostki teoretyczne i w związku z tem do dociekań teoretycznych, których podawanie tutaj uważam za zbędne.

---

[1]) *Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep.* — **52**, (1927/28), 209.

Dalszym krokiem w celu oświetlenia tego problemu była praca Spenglera i Tödt'a[1]), wykonana wprawdzie częściowo już na warsztacie, zwrócona jednak głównie w kierunku uzyskania w dalszym ciągu obszerniejszego materjału porównawczego. Doświadczenia prowadzono z jednej strony posługując się przyrządem Lindner'a, wycechowanym już w jednostkach alkaliczności i rejestrującym na zasadzie przewodnictwa elektrycznego alkaliczność soku saturacyjnego, wychodzącego z kotła (przy saturacji ciągłej), z drugiej strony — analizowano próbki soków, brane jednocześnie z notowaniem wskazań przyrządu. Analiza w laboratorjum polegała na każdorazowem oznaczaniu alkaliczności i przewodnictwa soku przyrządem Tödt'a.



Rys. 4. Zależność między alkalicznością i przewodnictwem wg. doświadczeń Spengler'a i Tödt'a.

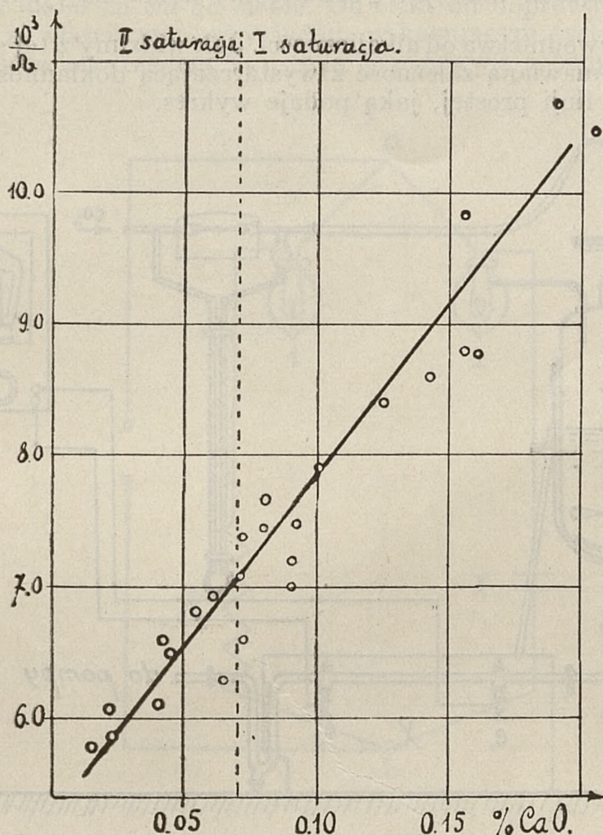
Uzyskane rezultaty zestawiono wykreślnie jako zależność alkaliczności od przewodnictwa. Jeden z podanych w pracy tej wykresów zamieszczam na rys. 4: krzyżyki na wykresie wyrażają alkaliczności oznaczone mianowaniem, kółka zaś — alkaliczności zarejestrowane przyrządem Lindner'a.

Odchylenia między wartościami, otrzymywanemi na dwóch różnych drogach, — według autorów omawianej pracy — nie przekraczają granic błędów, popełnianych przy dotychczasowej metodzie mianowania. Autorzy są zatem zdania, że pomysł kontroli na drodze pomiarów elektrycznych zasługuje na dalsze opracowanie.

---

[1]) *Z. Ver. deut. Zuckerind.* — **81**, (1931), 1.

Z inicjatywy Prof. Smoleńskiego i korzystając z uprzejmości Dyrekcji Cukrowni Szamotuły, wykonałem w czasie kampanji 1932/33, szereg analiz również w celu zdobycia danych liczbowych co do zmian przewodnictwa elektrycznego soków podczas ich odsaturowywania — w granicach alkaliczności: 0,4 — 0,01% *CaO*, a więc zarówno podczas I, jak i II saturacji. Prób tych nie wykonywałem wprost na warsztacie,



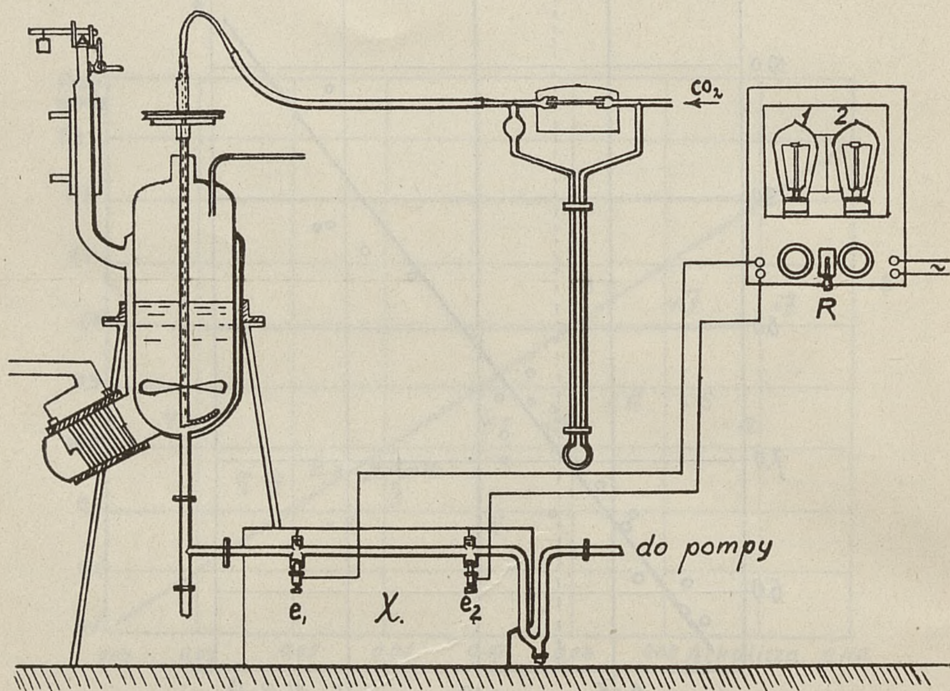
Rys. 5. Zależność między alkalicznością i przewodnictwem wg. prób, przeprowadzonych przez C. L. C. w Cukrowni Szamotuły.

gdyż wymagałoby to odpowiedniej aparatury, a doświadczenia te miały posiadać raczej charakter wstępnych, przygotowawczych oznaczeń. Pomiary przewodnictwa przeprowadzałem przy pomocy przyrządu laboratoryjnego (do oznaczania popiołu). Chcąc zachować warunki, zbliżone do tych, w jakich znajduje się sok w kotle saturacyjnym, do oznaczeń używałem sok nieodcedzony, pobierany w różnych momentach procesu gazowania i utrzymywałem go zawsze w temperaturze 75°C.

Przewodnictwa zostały oznaczone przy pomocy precyzyjnego przyrządu amerykańskiego Leeds - Northrup, pozwalającego otrzymywać wyniki w jednostkach przewodnictwa właściwego, co zasługuje na podkreślenie, gdyż w ten sposób uzyskane dane, — poza tem, że są naj-

bardziej odpowiednie do zestawień porównawczych —, byłyby najbardziej wygodnemi przy projektowaniu przyrządu, przeznaczonego wprost do kontroli na warsztacie fabrycznym.

Wyniki części wykonanych doświadczeń podaję w postaci wykresu (rys. 5): na osi odciętych podane są alkaliczności soków odcedzonych, wyrażone w %-ach *CaO*, — na osi rzędnych — przewodnictwa właściwe[1]) w $\frac{10^3}{\Omega}$ (w tysiącach „mo")[2]). Poszczególne kółka na rysunku wyrażają zależności przewodnictwa od alkaliczności. Jak widzimy z tej serji doświadczeń, można omawianą zależność z wystarczającą dokładnością przedstawić w postaci linji prostej, jaką podaje wykres.



Rys. 6. Laboratoryjne urządzenie do badania procesu saturacji, zaopatrzone w przyrząd (systemu Šandery) wskazujący koniec I saturacji.

Jeśli chodzi o próby, poczynione wprost na warsztacie, to wypada, zachowując kolejność chronologiczną, wymienić doświadczenia, wykonane po raz pierwszy przez d-ra Křižik'a w Czechosłowacji (1883 r.) oraz również fabryczne badania, podjęte przez Staněk'a i Urban'a w 1897 r. Próby te ze względu na posługiwanie się prądem stałym nie dały pozytywnych wyników. Do nieudanych prób zaliczyć trzeba i późniejsze doświadczenia Staněk'a i Vondrak'a (1922 r.).

Dopiero po licznych eksperymentach laboratoryjnych z dziedziny przewodnictwa elektrycznego, o charakterze raczej naukowym, które dały wiele wskazówek praktycznych co do wyboru metody pomiaru, doboru odpowiedniego materjału na elektrody i wreszcie co do najstosow-

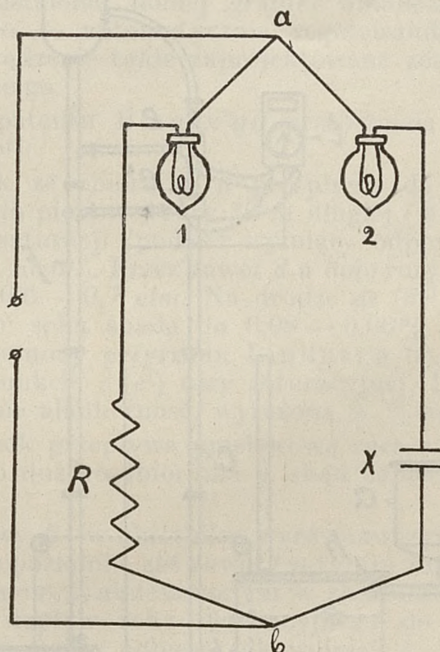
---

1) w temperaturze 75°C.

2) **Mo** — jednostka przewodnictwa elektrycznego, równa odwrotności 1 *oma*.

niejszego miejsca ich zainstalowania — Staněk i Šandera[1]) zaprojektowali, laboratoryjny narazie, aparat do badania procesu saturacji z zastosowaniem konduktometrji. Urządzenie to (rys. 6) składa się z 3-litrowego kociołka saturacyjnego, zaopatrzonego w mieszadło i bełkotkę; dopływ gazu regulowany jest przy pomocy fleometru.

W rurze, odprowadzającej odsaturowany sok z kotła, umieszczone są w odpowiednio uszczelnionych otworach e_1 i e_2 — rtęciowe elektrody w odległości około 25 *cm* od siebie. Od elektrod odprowadzone są druty, łączące je z właściwym przyrządem wskazującym systemu Šandery. Zasadę pomiaru przyrządem Šandery przedstawia schematycznie rys. 7



Rys. 7. Schemat, ilustrujący zasadę działania przyrządu Šandery.

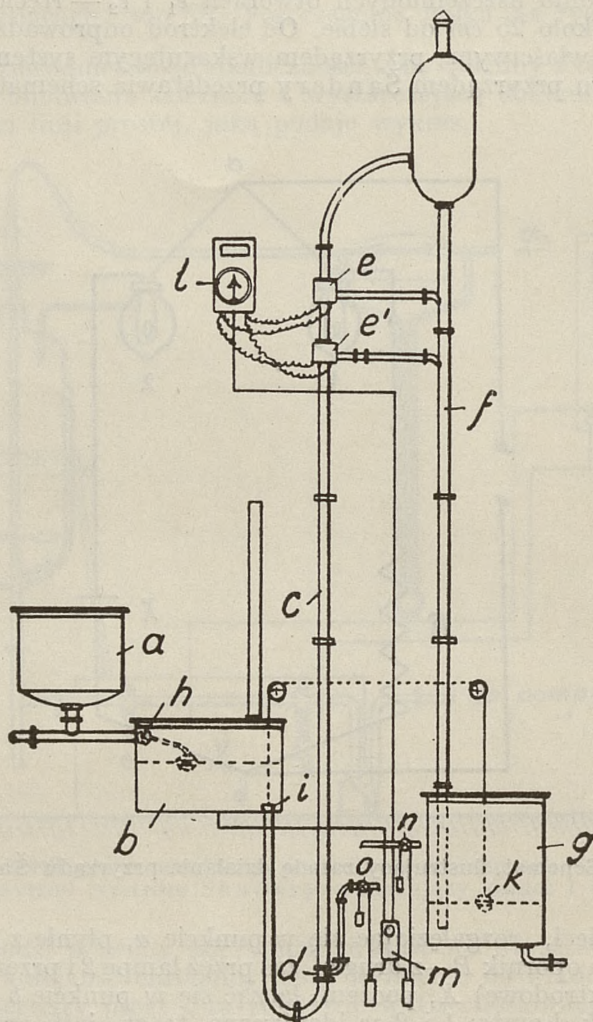
Prąd z sieci, rozgałęziając się w punkcie *a*, płynie z jednej strony przez lampę *1* i opornik *R*—z drugiej zaś przez lampę *2* i przez badany płyn (naczynie elektrodowe) *X*, poczem, łącząc się w punkcie *b* — tworzy obwód zamknięty. Lampy *1* i *2* są identyczne, to zn. jeśli przez nie płynie prąd o tem samem natężeniu, to ich siła światła jest jednakowa. W układzie, przedstawionym na rysunku, wyrównanie intensywności światła lamp następuje, oczywiście, tylko wtedy, gdy odpowiednio do oporu płynu (*X*) — dobierzemy równy mu opór (*R*) w oporniku.

W przypadku, gdy opór płynu jest mniejszy (gdy płyn lepiej przewodzi) od oporu, włączonego w oporniku (*R*) — w gałęzi lampy *2* będzie płynął prąd większy i lampa ta świecić będzie intensywniej od lampy *1*— i odwrotnie.

---

[1]) *Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep.* **53,** (1928/29), 129.

Opierając się na tej zasadzie, można było, z szeregu doświadczeń nad sokami saturacyjnemi, dobrać opory równe oporom, jakie stanowią dla danego układu elektrod soki, odsaturowane do różnej alkaliczności. Kontrola zatem w omawianem urządzeniu polegała na tem, że po dobraniu w ,,konduktometrze'' oporu, odpowiadającego np. oporowi soku



Rys. 8. Schemat zautomatyzowanej saturacji wg. patentu Blanke'go.

o końcowej alkaliczności I saturacji — 0,08% CaO, włączano układ w przedstawiony wyżej sposób i obserwowano zmianę intensywności światła lampy ,,wskaźnikowej'' (*2*) podczas przebiegu saturacji. W chwili wyrównania się siły światła obu lamp — sok osiągał wymaganą alkaliczność (0,08% CaO). Dalsza zmiana, a więc już słabsze światło lampy *2* (t. j. lampy, umieszczonej w gałęzi elektrod), wskazywało na ,,przesaturowanie'' soku.

Posługując się opisanym przyrządem, Staněk i Šandera wykonali szereg doświadczeń, oznaczając jednocześnie alkaliczność mianowaniem równolegle branych próbek soku. Wyniki tych doświadczeń wskazują, że przy uważnej kontroli i odpowiedniej wprawie można osiągać dokładność nawet 0,005% *CaO*. W każdym razie indykacja świetlna jest według autorów o tyle czuła, że niedosaturowanie, czy przesaturowanie soku o 0,01 — 0,02% *CaO* zaznacza się zupełnie wyraźnie. Urządzenie tego rodzaju kontroli dałoby się już zastosować wprost przy kotle saturacyjnym na warsztacie fabrycznym.

Wreszcie w związku z pomiarami przewodnictwa soku wprost na warsztacie powstała myśl urządzenia, które nietylko sygnalizowałoby przekroczenie ustalonej dolnej granicy alkaliczności na saturacji, ale — co ważniejsze — automatycznie regulowałoby tempo dopływu gazu do kotła. Urządzenie takie zaprojektowane zostało przy saturacji ciągłej syst. Blanke'go.

Praca według patentu Blanke'go przedstawia się schematycznie (rys. 8) następująco[1]):

Nawapniony sok ze zbiornika *a* przepływa do „wyrównawczego" zbiornika *b*, a stąd do pionowej rury 13 *m* długiej (∅ ca 250 *mm*), gdzie odbywa się proces saturacji (podane wymiary odpowiadają przerobowi dziennemu 7 000 ctr. niem.). Przez zawór *d* u dołu rury doprowadzany jest gaz pod ciśnieniem 0,6 — 0,7 *atm*. Na drodze *de* (de^1) — w ciągu 1½ — 2 *min* — alkaliczność soku spada do 0,08 — 0,06% *CaO*, co jest stale rejestrowane przy pomocy przyrządu Lindner'a (*l*), którego elektrody umieszczone są w punkcie *e* (e^1) rury saturacyjnej. Przyrząd rejestruje, zapisując samoczynnie alkaliczność, wyrażoną w %-ach *CaO*.

Odsaturowany sok przepływa przelewową rurą *e* lub e^1, a następnie pionową rurą *f* — do dużego zbiornika *g*, skąd zabierany jest pompą na błotniarki.

Zawór pływakowy *h* w zbiorniku wyrównawczym *b* utrzymuje sok stale na odpowiednim poziomie, zaś zawór *i* w tymże zbiorniku,—połączony przez bloki z pływakiem *k*, umieszczonym w zbiorniku soku odsaturowanego (*g*) — zamyka dopływ soku defekacyjnego do rury saturacyjnej w momentach, kiedy pompa odbiera sok wolniej, t. j. kiedy zbiornik *g* przepełnia się.

Przyrząd Lindner'a obok tego, że stale wskazuje alkaliczności, połączony jest w odpowiedni sposób (zastrzeżony patentem) z automatycznie działającem urządzeniem regulacyjnem (*m*), które w chwili przekroczenia dolnej granicy alkaliczności (0,08 czy 0,06% *CaO*) otwiera zawór *n*, umożliwiający dopływ powietrza do rury saturacyjnej. Powietrze to, rozcieńczając gaz, zwalnia tempo saturacji i alkaliczność wzrasta z powrotem do wyznaczonej normy, którą wskaże odrazu przyrząd *l*, poczem urządzenie *m* automatycznie zamknie otwarty przed chwilą wentyl *n*.

Oprócz tego w przypadku, kiedy poziom soku w naczyniu *b* spadnie poniżej naznaczonej wysokości, zaczyna również działać „regulator" *m*, przymykając automatycznie gazowy wentyl *o* i zatrzymując tem samem całkowicie proces saturacji.

---

[1]) Fritz Blanke, Patent niemiecki: B. 129129 Klasa 89c, 1932 r. *Z. Ver. deut. Zuckerind.*, **82**, (1932), 1004.

„Arbeit mit der Rohrsaturation nach Blanke". W. Möhring, Walschleben. *Centr. Zuckerind.* **38**, (1930), 1306; — referat w *Gaz. Cukr.* **70**, (1932), 515.

Najbardziej nas tu interesującą jest samoczynna regulacja saturacji wg. wskazań przyrządu Lindner'a, skonstruowanego na zasadzie przewodnictwa elektrycznego.

Dyrektor Berlińskiego Instytutu Cukrowniczego p. O. Spengler zwiedził podczas kampanji 1931/32 r. cukrownię Walschleben, pracującą tym sposobem. W referacie[1]) swym, omawiającym warunki pracy w tej cukrowni, podaje on różne spostrzeżenia, zachęcające do zwrócenia uwagi na patent Blanke'go. Wykorzystanie gazu saturacyjnego wynosi 90 i więcej %; w czasie kilku dni nie zauważono zjawiska przesaturowania lub niedosaturowania soku, co zdarza się często przy zwykłej, ciągłej saturacji; nie zaobserwowano również pienienia się soku, normalnie spotykanego przy saturacji w skrzyniach. Soki saturacyjne cedziły się bardzo dobrze; otrzymywano błoto dobrze wysłodzone o zawartości 60 — 63% substancji suchej, o bardzo równomiernym przełomie. Zachęcającem było, stwierdzone przez personel cukrowni, znacznie mniejsze od normalnego zużycie płócien na błotniarki. Wogóle saturacja w połączeniu z samoczynną kontrolą odbywała się bardzo regularnie.

Oczywiście nie należy sądzić, że kontrola tego rodzaju daje się zastosować specjalnie tylko przy saturacji systemem Blanke'go, możliwa jest bowiem przy dowolnym systemie saturacji ciągłej, a nawet nie jest wykluczonym pomysł zastosowania jej i przy saturacji perjodycznej.

Sprawa samoczynnego regulowania alkaliczności na saturacjach bezwzględnie zasługuje na uwagę, gdyż stacja saturacji, wyposażona w taką regulację, zostałaby uwolniona od kłopotliwej i niezawsze pewnej kontroli dotychczasowej, uzależnionej w dużej mierze od dobrej woli robotnika.

Prof. K. Smoleńskiemu składam podziękowanie za wskazanie mi tematu niniejszego artykułu oraz za cenne rady, z jakich korzystałem przy jego opracowaniu.

STRESZCZENIE.

Autor omawia sprawę zastosowania konduktometrji wprost na warsztacie fabrycznym do kontroli saturacji, zamiast dotychczasowego oznaczania alkaliczności.

Przewodnictwo soku saturowanego składa się z:

1) przewodnictwa soli (głównie potasowych), zawartych już w oczyszczanym soku dyfuzyjnym,

2) przewodnictwa roztworu wolnego wapna, przyczem głównie to ostatnie podczas saturacji ulega zmianie (Rys. 3).

Autor przytacza prace Staněka i Šandery, Spenglera i Tödta oraz swoje własne (rys. 5) nad uchwyceniem ilościowej zależności między alkalicznością soku saturowanego a jego przewodnictwem. Wyniki tych prac wskazują na to, że pomysł kontroli saturacji na drodze pomiarów konduktometrycznych zasługuje na dalsze opracowanie.

Z kolei opisane są wyniki badań Křižika, Staněka i Urbana, Staněka i Vondraka, Staněka i Šandery oraz Blankego i Lindnera wykonanych na warsztacie fabrycznym. Najbardziej interesująca jest samoczynna regulacja saturacji wg. wskazań przyrządu Lindnera (rys. 8). Sposobem tym podczas kampanji 1931/32 pracowała w Niemczech cukrow-

---

[1]) *Deut. Zuckerind.* **57**, (1932), 17.

nia Walschleben; o dodatnich wynikach tam osiągniętych mówi Prof. Spengler.

W zakończeniu artykułu autor zaznacza, że sprawa samoczynnego regulowania alkaliczności na saturacji bezwzględnie zasługuje na uwagę, gdyż stacja ta wyposażona w samoczynną regulację uwolniona zostałaby od kłopotliwej i nie zawsze pewnej kontroli, zależnej w znacznej mierze od dobrej woli robotnika.

T. PIETRZYKOWSKI.
Ingénieur.

Nouveaux moyens de contrôler l'alcalinité des jus de carbonatation.

Résumé.

L'auteur examine la possibilité d'une application directe des mesures conductométriques en usine au poste de carbonatation, au lieu de l'alcalimétrie employée jusqu'à présent.

La conductivité électrique du jus carbonaté se compose:

1) *de la conductivité des sels (surtout des sels de potassium) contenus dès le début de la fabrication dans le jus de diffusion entrant au poste de l'épuration,*
2) *de la conductivité d'une solution de chaux libre, — et c'est précisément cette dernière composante de la conductivité qui subit un changement pendant la carbonatation (Fig. 3).*

L'auteur rappelle les travaux de Staněk et Šandera, de Spengler et Tödt et décrit ses propres essais, ayant pour but l'établissement d'une dépendance quantitative entre l'alcalinité du jus carbonaté et sa conductivité électrique (Fig. 4, 5, 6 et 7). Les résultats de ces travaux prouvent, que l'idée de contrôler le procédé de carbonatation au moyen de mesures conductométriques mérite toute attention.

L'auteur décrit ensuite les résultats des recherches de Křižík, Staněk et Urban, de Staněk et Vondrak, de Staněk et Šandera et enfin de Blanke et Lindner, qui avaient été effectuées en usine. Le règlement automatique de la carbonatation selon les indications de l'appareil Lindner (Fig. 8) présente le plus grand intérêt. La sucrerie allemande Walschleben appliqua ce procédé pendant la campagne de 1931/32; le Professeur Spengler donne un compte-rendu favorable des résultats qui avaient été obtenus.

Pour terminer l'auteur remarque, que le problème d'un règlement automatique de l'alcalinité au poste de la carbonatation mérite indubitablement un développement ultérieur; ce poste important deviendrait indépendant de la bonne volonté de l'ouvrier et du contrôle habituel, souvent embarassant et peu sûr.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Maj 1933 r.

IV.

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. WŁ. ŻERO.

Porównawcza ocena kilku gatunków węgli aktywowanych.*)

W pracy niniejszej nie będzie mowy ani o sposobach wytwarzania węgli aktywowanych ani o sposobach zastosowania ich w przemyśle cukrowniczym[1]). Treścią zaś naszej pracy będzie: 1) opis metod oceny wartości węgli aktywowanych, stosowanych w cukrownictwie i 2) podanie wyników oceny kilku gatunków węgli aktywowanych. Te sprawy były już przedmiotem badań, wykonanych w C. L. C. w latach 1928—1929[2]). Przedstawiane obecnie badania (wykonane w 1931 r.) obejmują znacznie szerszy zakres, aniżeli dawniejsze, dzięki zastosowaniu pewnych nowych metod oceny węgli oraz dzięki zbadaniu nowych gatunków węgli. Oprócz najnowszych typów (1931 r.) dawniej już zbadanych przez C. L. C. gatunków węgli: Carborafiny i Noritu, poddano ocenie dwa nowe gatunki węgli zagranicznych, w Polsce dotychczas niestosowanych: Sumacarb i Hiagenit (ten ostatni w dwóch odmianach) oraz dwa gatunki węgli polskiej produkcji: „Horodenka" i „Carbomel".

Objektywna ocena rzeczywistej wartości różnych gatunków węgli aktywowanych, stosowanych w cukrownictwie, jest rzeczą bardzo trudną. Zarówno same doświadczenia fabryczne, jak sama ocena laboratoryjna, są tu najczęściej niewystarczające. Szczególniej zawodne bywają tu pobieżnie wykonane doświadczenia fabryczne[3]); ale i jednostronnie wykonane badanie laboratoryjne często prowadzi do błędnych wniosków. Dopiero połączenie wielostronnej oceny laboratoryjnej z prawidłowo wykonanemi doświadczeniami fabrycznemi (najlepiej na specjalnej aparaturze doświadczalnej) doprowadzić może do prawidłowych wyników.

Przyczyną, powodującą trudność prawidłowej oceny względnej wartości różnych węgli aktywowanych, jest zależność efektu, jaki daje wę-

*) Gaz. Cukr., **72**, 1933 r., str. 206, 250. Odczyt, wygłoszony na Zebraniu Koła Techników Cukrowników 22.II 1932 r.

[1]) Sprawy te przed niedawnym czasem oświetlone były na łamach „Gazety Cukrowniczej" w artykułach: p. inż. T. Śliwińskiego, t. **68** (1931 r.), s. 571 i 599, i p. inż. J. Zaleskiego, t. **69** (1931 r.), s. 101 i 125.

[2]) Porównaj: K. Smoleński, Węgle aktywowane, Gazeta Cukr., **68**, 1931 r. str. 309. Prace C. L. C. w latach 1928—1931, XVII, str. 176.

[3]) Porównaj w tej sprawie: O. Wohryzek, Der gegenwärtige Stand der Anwendung von Aktivkohlen in der Zuckerindustrie, Magdeburg, 1927, str. 42—44.

giel, od licznych czynników, jako to: od sposobu zastosowania (system mieszadłowy, warstwowy, kombinowany), od aparatury, od rodzaju odbarwianego produktu (soki rzadkie lub gęste, klarówki w surowej fabrykacji, ulepy rafinadowe), od warunków odbarwiania (gęstości roztworu, *pH*, temperatury, uprzedniego usunięcia — lub nieusunięcia — mętów) i t. p.

TABLICA I.

Spis poddanych badaniu gatunków węgli aktywowanych.

Nr. kolejny	Nazwa lub symbol gatunku	Firma, wytwarzająca dany gatunek	Od kogo otrzymano próbkę węgla	Kiedy otrzymano próbkę
1	Carborafina	Verein für chemische und metallurgische Produktion, Abteilung Carbo-Norit Union, Aussig n/Elbe.	Od przedstawiciela p. L. Barskiego, Łódź, ul. 28 pułku Strzelców Kaniowskich.	13/III 31.
2	Norit Standard	„	„	„
3	Norit Superior	„	„	„
4	Sumacarb Super Grade	The Sugar Manufacturers Supply Company Limited — 2, St. Dunstans Hill—London E.C. 3 (England).	Od firmy	31/III 31.
5	Hiagenit normalny	Oesterreichische Hiag-Werke, Wien.	Od przedstawiciela St. Grabinowskiego i S-ka, Poznań, Plac Wolności 14 a.	10/V 31.
6	Hiagenit specjalny	„	„	„
7	Carbomel	Doświadczalna Stacja Melasowa Związku Z. P. C. przy cukrowni Gniezno.	Od p. dyr. T. Śliwińskiego, Gniezno.	3/IX 31.
8	„Horodenka“	Cukrownia „Horodenka“, wojew. Stanisławowskie.	Od p. S. Godwooda, Horodenka.	6/II 31.

Oprócz zdolności odbarwiającej, na którą zwykle zostaje wyłącznie skierowana uwaga przy ocenie węgli, są jeszcze inne bardzo ważne dla praktyki ich własności, jako to: szybkość działania, szybkość cedzenia (przez warstwę węgla), zdolność do regeneracji i t. p.[1])

[1]) Dużo cennych wskazówek, dotyczących oceny węgli aktywowanych, znaleźć można w książce: Fr. Krčil, Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe, Leipzig, 1931.

Ostateczna ocena węgli wymaga zbadania wszystkich ich istotnych cech oraz wpływu różnych czynników na działanie węgli.

Spis poddanych badaniu gatunków węgli aktywowanych podany jest w Tablicy I.

Uwagi. Ad Nr Nr 1, 2 i 3. Próbki Carborafiny i Noritów zostały nadesłane według wyboru firmy „Carbo-Norit Union", jako gatunki, polecane dla cukrowni.

Ad 4. O angielskim węglu Sumacarb, dostarczonym nam bezpośrednio przez firmę, bliższych wiadomości nie posiadamy.

Ad 5 i 6. Macierzysta fabryka mieści się w Konstancji nad jeziorem Bodeńskiem: Hiag-Holzverkohlungs-Industrie G. m. b. H.

Ad 7. „Carbomel" jest polskim węglem aktywowanym, wytwarzanym z melasu, według patentu p. dyr. T. Śliwińskiego. Wiadomości o tym węglu podane były w Gazecie Cukrowniczej, w artykułach: p. inż. T. Śliwińskiego, t. 70 (1932), s. 61 i 343, i p. inż. F. Polaka, t. 70 (1932), s. 419 i 455.

Ad 8. Węgiel, podany tu pod symbolem „Horodenka", wytwarzany jest i stosowany w cukrowni „Horodenka", według patentu p. S. Godwooda; bliższych wiadomości o sposobie wytwarzania nie posiadamy.

Chemiczne i fizyczne cechy węgli.

Przed przystąpieniem do wykonania doświadczeń, potrzebnych do oceny technologicznej wartości badanych gatunków węgli w zastosowaniu ich w cukrownictwie, wykonaliśmy dla nich pewne oznaczenia chemiczne i fizyczne. Pewne z tych oznaczeń (popiół rozpuszczalny, *pH*) posiadają bezpośrednie znaczenie dla przemysłowego zastosowania węgli (szczególniej przy rafinowaniu cukru), inne (ciężar właściwy, szybkość osiadania) — pozwalają sądzić o stopniu rozdrobnienia i budowie wewnętrznej węgli, a więc o cechach, które stoją w związku ze zdolnością adsorpcyjną węgli.

1. Zawartość wilgoci. Wilgoć, zawarta w węglu aktywowanym, jest balastem, którego zawartość nie powinna przekraczać pewnej normy, a pamiętać trzeba, że węgle aktywowane mogą zawierać nawet 50% wody,

TABLICA II.

Analiza węgli aktywowanych (na 100 cz. węgla niewysuszonego).

Nr. kolejny	Nazwa gatunku	% wilgoci	% popiołu ogólnego	% popiołu rozpuszczalnego	% substancyj mineraln. w wyciągu	Pozorny ciężar właściwy	
						Metodą Żert'a	Metodą C. L. C.
1	Carborafina . .	13,46	2,71	0,715	0,51	0,284	0,197
2	Norit Standard .	15,50	6,27	1,40	1,15	0,296	0,190
3	Norit Superior .	11,91	3,80	0,31	0,28	0,316	0,237
4	Sumacarb . . .	23,05	8,35	2,70	1,05	0,232	0,183
5	Hiagenit normalny	16,13	5,26	1,74	1,69	0,307	0,245
6	Hiagenit specjalny	15,38	1,03	0,35	0,24	0,242	0,207
7	Carbomel . . .	7,30	4,40	1,87	1,12	0,254	0,232
8	Horodenka . .	5,80	13,26	2,68	1,88	0,192	0,124

nie utracając zwykłego zewnętrznego wyglądu. Z drugiej jednak strony nie należy wymagać, ażeby węgle zawierały jak najmniej wilgoci, gdyż: 1) węgle nadmiernie wysuszone chciwie pochłaniają wilgoć z powietrza i 2) nadmiernie wysuszone węgle tracą część swojej zdolności adsorpcyjnej.

Najlepszy efekt dają węgle aktywowane przy zawartości wody w pewnych granicach. Jako normalną należy uznać zawartość wilgoci od 10—15%.

Zawartość wilgoci oznaczaliśmy, susząc odważkę 1—2 *g* węgla w temperaturze 120° do stałej wagi.

Wyniki oznaczeń podane są w Tablicy II.

Nadmiernie wysoką zawartość wilgoci posiada Sumacarb; stoi to zapewne w związku z nadmiernem rozdrobnieniem tego węgla, a może też w związku z jego składem chemicznym. Polskie węgle (Carbomel i Horodenka) są, niepotrzebnie, zbyt znacznie wysuszone.

2. Zawartość popiołu: ogólnego i rozpuszczalnego w wodzie. Zawartość popiołu w wyciągu wodnym z węgli. Wpływ węgli na zmianę zawartości popiołu rozpuszczalnego w odbarwianym roztworze. Składniki mineralne (popiół), znajdujące się w węglach aktywowanych, pochodzą: częściowo z materjału, poddanego zwęglaniu, częściowo z odczynników, stosowanych przy wyrobie węgli. Carborafinę np. (i niektóre inne węgle) otrzymuje się z materjału drzewnego nasyconego (impregnowanego) przed zwęglaniem roztworem chlorku cynku. Węgiel, otrzymany z retort, poddaje się przemywaniu: gorącą wodą, następnie wodnym roztworem kwasu solnego i znów wodą. Ostatnie ślady kwasu bardzo silnie zatrzymywane są przez węgiel przy wymywaniu wodą; zobojętnia się je przez ostrożne dodawanie roztworu sody.

Doszczętne wymycie z węgla popiołu jest w zwykłych warunkach fabrycznych niemożliwe do wykonania i jest, naogół biorąc, zbyteczne, póki mowa jest o takich składnikach popiołu, które nie przechodzą do odbarwianego roztworu i nie wywierają szkodliwego działania. Jednakże nadmierna zawartość popiołu, nawet nieszkodliwego, jest balastem, a nawet zmniejsza zdolność adsorpcyjną węgla.

Z punktu widzenia cukrownictwa do szkodliwych składników popiołu należy zaliczyć te, które, jak sole potasowców, przejść mogą do odbarwianego roztworu, zwiększając w nim zawartość melasotworów. Liczyć się z tem trzeba szczególniej przy odbarwianiu węglami roztworów najwyższej czystości, np. ulepów rafinerskich. Do szkodliwych składników należy też, według niektórych autorów, zaliczyć zbyt znaczną zawartość tlenku żelazowego (czy też innych związków żelaza), pochodzącego przeważnie z materjału retort.

W celu oznaczenia ogólnej zawartości popiołu spopielano 1—2 *g* węgla, uprzednio zwilżonego alkoholem, w piecu muflowym w czerwonym żarze, starając się, ze względu na sole potasowców, nie przekraczać temperatury 750°—800°. Prażenie do stałej wagi trwało ok. 5—6 godz.

Dla oznaczenia w popiele składników, rozpuszczalnych w wodzie, odważkę popiołu ok. 0,2 *g* zalewano 100 cm^3 wrzącej destylowanej wody, dokładnie mieszano i dekantowano przez ilościowy sączek, pozostałość powtórnie zalewano 100 cm^3 wrzącej wody, osad zbierano na sączku, dobrze przemywano wrzącą wodą, suszono i spopielano. Po odjęciu nierozpuszczalnej części od ogólnej ilości popiołu otrzymywano popiół rozpuszczalny.

Oznaczone w ten sposób ilości popiołu ogólnego i rozpuszczalnego podane są w Tablicy II, obliczone wprost na węgiel niewysuszony, zaś

w Tablicy III w przeliczeniu na substancję suchą węgla. W tejże Tablicy III podana jest %-owa zawartość popiołu rozpuszczalnego w popiele ogólnym.

Z danych tych tablic widzimy, że zawartość popiołu ogólnego w badanych węglach waha się w szerokich granicach: od 1,22% (Hiagenit specjalny) do 14,07% (Horodenka). Węgiel „Horodenka" uznać należy za nadmiernie obciążony składnikami mineralnemi, prawdopodobnie przez niedostateczne ich wymycie. Ciekawe jest porównanie zawartości popiołu dla dwóch odmian tego samego gatunku węgla (Hiagenit, Norit): odmiana lepsza zawiera znacznie mniej popiołu, niż gorsza.

Ciekawszą od popiołu ogólnego jest rubryka popiołu rozpuszczalnego (w wodzie). Mamy tu — w przeliczeniu na substancję suchą — rozpiętość od 0,34 (Norit Superior) do 3,51% (Sumacarb). Polskie węgle (Carbomel i Horodenka) posiadają nieco zawysoką zawartość popiołu rozpuszczalnego, jak na węgle wyższego gatunku, do których, jak to dalej zobaczymy, mamy prawo je zaliczyć.

TABLICA III.

Zawartość popiołu : ogólnego i rozpuszczalnego w węglach aktywowanych (na 100 cz. subst. suchej).

Nazwa gatunku	% popiołu ogóln.	% popiołu rozpuszcz.	Popiół rozpuszcz. w %-ach ogólnego	% subst. mineraln. w wyciągu
Hiagenit specjal.	**1,22**	0,41	34,0	0,28
Carborafina	3,13	0,83	26,3	0,59
Norit Superior	4,31	0,34	8,1	0,32
Carbomel	4,75	2,02	42,5	1,20
Hiagenit norm.	6,87	2,08	33,2	2,01
Norit Standard	7,42	1,65	22,3	1,36
Sumacarb	10,85	3,51	32,3	1,37
Horodenka	**14,07**	2,86	20,2	2,00

Wobec tego, że składniki mineralne mogą być zawarte w samym węglu w postaci innych związków, aniżeli w otrzymanym z niego popiele, a także licząc się z tem, że poszczególne składniki mogą być z różną siłą zatrzymywane (adsorbowane) przez poszczególne węgle w procesie wymywania wodą, wykonaliśmy jeszcze oznaczenia popiołu rozpuszczalnego w inny sposób, bardziej zbliżony do warunków praktycznego zastosowania węgli, mianowicie oznaczaliśmy zawartość substancyj mineralnych w wodnym wyciągu z węgli.

W tym celu, wzorując się na pracy Fišerá[1]), gotowaliśmy przez 2 godziny 10 *g* węgla z 500 cm^3 wody, odsączaliśmy i przemywaliśmy 200 cm^3 wrzącej wody. Przesącz odparowano do małej objętości i wysuszono w parowniczce, poczem wyprażono i zważono. Wyniki podane są w tablicy III. Otrzymane w ten sposób ilości substancji mineralnej okazały się, jak to można było przewidywać, niższe, aniżeli wyżej znaleziona ilość popiołu rozpuszczalnego, ogólna jednak wartość węgli pod tym względem pozostała naogół ta sama.

Wykonaliśmy wreszcie doświadczenia, które miały zbliżyć nas bezpośrednio do odpowiedzi na pytanie: w jakiej mierze rozmaite gatunki

[1]) Z. Čechoslov. Rep. **51**, (1926/27), s. 49—57.

węgli aktywowanych, użyte w różnych ilościach, wpływają na zwiększenie lub zmniejszenie zawartości popiołu (rozpuszczalnego) w odbarwianym roztworze cukrowniczym.

Doświadczenia te wykonano w taki sam sposób, jak doświadczenia nad zdolnością odbarwiającą rozmaitych węgli (patrz dalej Rozdział 5: „Efekty odbarwiania przy użyciu różnych węgli"). Odpowiednio przygotowany 50%-owy roztwór żółtej mączki traktowano różnemi ilościami (od 0,1% do 1,5%) rozmaitych węgli, ogrzewano w 80° w przeciągu 45 min. i odcedzano. W przesączach (jako też w pierwotnym roztworze) oznaczano zawartość popiołu metodą konduktometryczną, korzystając z przyrządu Tödt'a. Przesącze rozcieńczano tak, ażeby mieć stężenie 5 *g* substancji suchej w 100 cm^3. Zawartość popiołu w pierwotnym 50%-owym roztworze wynosiła ok. 0,300%. Wyniki, przeliczone na przyrost (+) lub ubytek (—) popiołu, wyrażone w %-ach piewotnej zawartości, przedstawia Tablica IV oraz wykres (rys. 9), w którym na osi odciętych odmierzone są ilości użytego węgla (w % subst. such.), a na osi rzędnych — %-owe zmiany ilości popiołu.

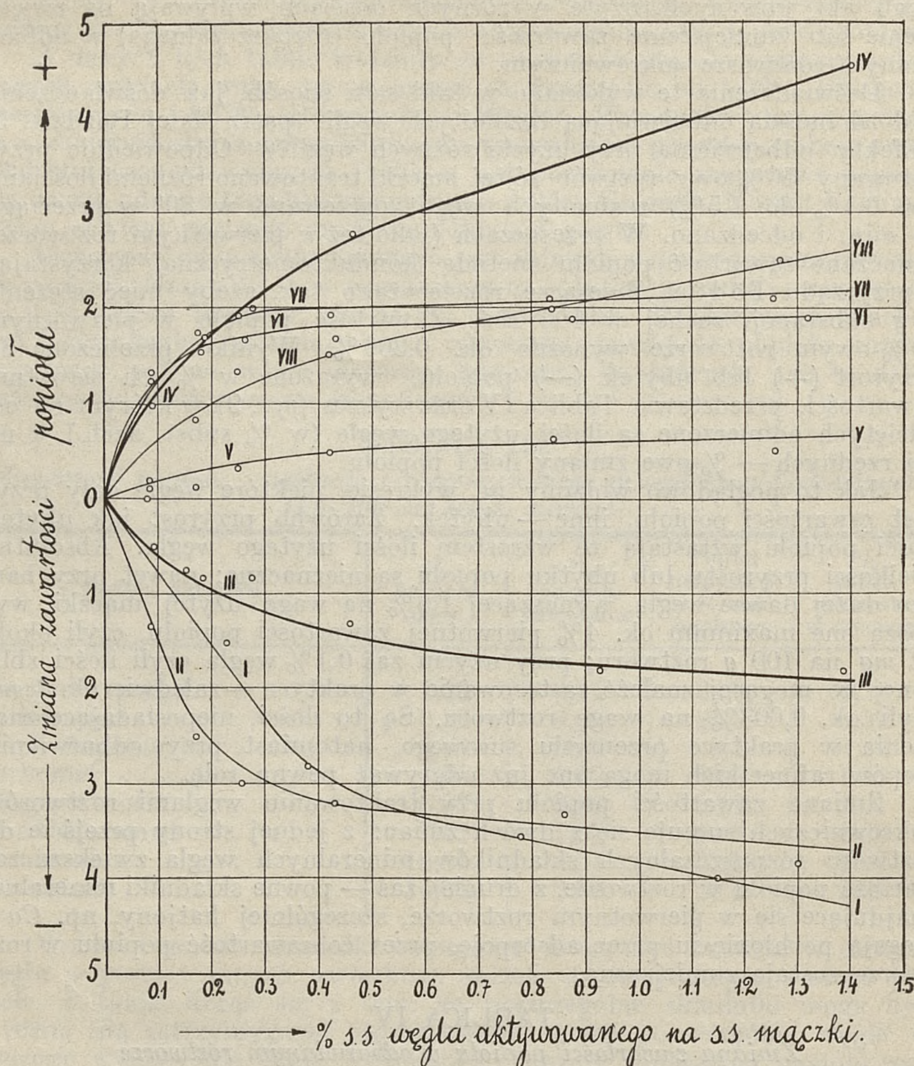
Jak to poglądowo widzimy na wykresie, niektóre węgle dały przyrost zawartości popiołu, inne — ubytek. Zarówno przyrost jak ubytek ilości popiołu wzrastają ze wzrostem ilości użytego węgla. Absolutne wielkości przyrostu lub ubytku popiołu są nieznaczne; nawet przy bardzo dużej dawce węgla, wynoszącej 1,5% na wagę użytej mączki, wynoszą one maximum ok. 4% pierwotnej zawartości popiołu, czyli około 12 *mg* na 100 *g* roztworu; przy użyciu zaś 0,1% węgla czyli ilości zbliżonej do mogącej znaleźć zastosowanie w praktyce — zaledwie ok. 3 *mg* czyli ok. 0,003% na wagę roztworu. Są to ilości, nieposiadające znaczenia w praktyce przemysłu surowego, natomiast przy odbarwianiu ulepów rafinerskich mogą one już odgrywać pewną rolę.

Zmiana zawartości popiołu przy traktowaniu węglami roztworów cukrowniczych sumuje się z dwóch zmian: z jednej strony przejście do roztworu rozpuszczalnych składników mineralnych węgla zwiększa zawartość popiołu w roztworze, z drugiej zaś — pewne składniki mineralne, znajdujące się w pierwotnym roztworze, szczególniej katjony, np. $Ca^{\cdot\cdot}$, ulegają pochłonięciu przez adsorpcję, przez co zawartość popiołu w roztworze zostaje zmniejszona.

TABLICA IV.

Zmiana zawartości popiołu w odbarwianym roztworze (w %-ach pierwotnego popiołu).

Rodzaj węgla	% użytego węgla na subst. suchą roztworu					
	0,1%	0,2%	0,3%	0,5%	1,0%	1,5%
Horodenka	+ 1,01	+ 1,68	+ 2,02	+ 2,86	+ 3,75	+ 4,55
Norit Standard . . .	+ 0,17	+ 0,84	+ 1,35	+ 1,51	+ 2,02	+ 2,52
Hiagenit norm. . . .	+ 1,28	+ 1,75	+ 1,93	+ 1,93	+ 2.09	+ 2,09
Norit Superior . . .	+ 1,37	+ 1,57	+ 1,71	+ 1,71	+ 1,88	+ 1,88
Hiagenit specj. . . .	+ 0,16	+ 0,16	+ 0,33	+ 0,49	+ 0,65	+ 0,49
Carbomel	— 0,50	— 0,83	— 0,83	— 1,33	— 1,83	— 1,83
Sumacarb	0	— 0,77	— 1,53	— 2,79	— 3,56	— 4,03
Carborafina	— 1,33	— 2,51	— 3,01	— 3,18	— 3,34	— 3,85



Rys. 9.

Zmiana zawartości popiołu (przyrost +, lub ubytek —, w %-ach pierwotnej zawartości), przy odbarwianiu roztworu żółtej mączki różnemi węglami:

I.	Sumacarb.	V.	Hiagenit specjalny.
II.	Carborafina.	VI.	Norit Superior.
III.	Carbomel.	VII.	Hiagenit normalny.
IV.	Horodenka.	VIII.	Norit Standard.

Zależnie od tego, która z tych dwóch zmian przeważa, otrzymuje się w ostatecznym wyniku przyrost lub ubytek popiołu.

Zbadane węgle można podzielić na trzy grupy:

1) węgle, dające znaczne zmniejszenie popiołu; należą tu: Carbomel, Carborafina, Sumacarb; dla tych węgli musimy przypuścić istnienie znacznej siły adsorpcyjnej w stosunku do katjonów, która bierze górę

nad znaczną również (dla Carbomelu i Sumacarbu) zawartością w nich rozpuszczalnych składników mineralnych, przechodzących do roztworu.

2) węgle, dające znaczne zwiększenie popiołu: Horodenka, Standard Norit, Hiagenit normalny; węgle te posiadają znaczną zawartość rozpuszczalnego popiołu (szczególniej Horodenka i Hiagenit normalny), a zdolność adsorpcyjną mniejszą, aniżeli węgle poprzedniej kategorji.

3) węgle dające nieznaczny przyrost popiołu: Superior Norit i Hiagenit specjalny; posiadają one nieznaczną zawartość popiołu rozpuszczalnego i małą zdolność adsorbowania katjonów.

Znalezione przez nas liczbowe wyniki posiadają oczywiście wartość tylko względną i odnoszą się do roztworu żółtej mączki o pewnym składzie chemicznym. Ostateczna zawartość popiołu odpowiada stanowi równowagi między zawartością różnych składników mineralnych w roztworze i na adsorbującej powierzchni węgla. Gdybyśmy mieli do czynienia z roztworem o minimalnej zawartości popiołu, np. z dobrym ulepem rafinadowym, prawdopodobnie wszystkie węgle o większej zawartości popiołu rozpuszczalnego, użyte w większej ilości, dałyby pewien przyrost popiołu w roztworze.

Z doświadczeń naszych wolno jednak wyciągnąć pewne wnioski ogólne. Na zasadzie zmian, zachodzących w ogólnej ilości popiołu w roztworze, można podzielić węgle na dwie grupy: takie, które silnie adsorbują składniki popiołowe (np. Carborafina) i takie, które adsorbują je znacznie słabiej (np. Nority). Już w tem miejscu warto podkreślić, że do pierwszej grupy należą węgle, aktywowane na drodze „chemicznej" (impregnowanie $ZnCl_2$), do drugiej — aktywowane na drodze „fizycznej" (przepuszczanie przez retortę przegrzanej pary lub „obojętnego" gazu). W dalszym ciągu pracy niniejszej zobaczymy, że te dwie grupy węgli różnią się między sobą także pod wielu innemi względami.

3. *pH* wodnych wyciągów węgli. Wpływ węgli na zmianę *pH* odbarwianego roztworu. Różne węgle aktywowane, w zależności od sposobu otrzymywania i przemywania (ewentualnie zobojętniania), posiadają, jak mówimy, różne *pH*, t. j. nadają wodzie obojętnej, z którą się stykają, różny odczyn. Dla przemysłu cukrowniczego, a specjalnie dla przemysłu rafinerskiego, pożądane są węgle, dające wyciąg wodny słabo alkaliczny lub obojętny. Węgle o odczynie kwaśnym mogą być w przemyśle rafinerskim niebezpieczne, szczególniej przy warstwowym sposobie zastosowania, przy którym, na początku cedzenia, małe ilości ulepu o niskiej alkaliczności stykają się z dużą ilością węgla, tak iż ulep może nabrać kwaśnego odczynu.

pH wodnych wyciągów oznaczono w sposób następujący:

1 *g* węgla ogrzewano ze 100 cm^3 wody destylowanej (uprzednio wygotowanej) w przeciągu 1 godziny w 80°. W odsączonej wodzie oznaczano *pH* kolorymetrycznie przy użyciu obrotowego komparatora La Motte'a. Wyniki zestawione są w Tablicy V; ΔpH oznacza zmianę *pH* wody (przyrost lub ubytek).

Jak widzimy z tablicy, badane węgle podzielić można na 3 grupy:

Do pierwszej należą węgle alkaliczne (Hiagenit normalny, Standard Norit, Carbomel), które dały znaczniejszy przyrost *pH*: woda posiada odczyn alkaliczny.

Do drugiej — węgle prawie obojętne (Sumacarb, Carborafina, Superior Norit), które dały bardzo nieznaczny ubytek *pH*.

TABLICA V.

pH wodnego wyciągu węgli.

Gatunek węgla	pH	ΔpH
(Woda destyl.)	6,4	—
Hiagenit norm.	9,4	+ 3,0
Norit Standard	8,6	+ 2,2
Carbomel	7,4	+ 1,0
Sumacarb . . . . . -	6,2	— 0,2
Carborafina	6,1	— 0,3
Norit Superior	6,1	— 0,3
Hiagenit spec.	5,4	— 1,0
Horodenka	4,1	— 2,3

Do trzeciej — węgle kwaśne (Hiagenit specjalny, Horodenka), które dały dość znaczny ubytek *pH*.

Już samo oznaczenie *pH* wyciągu wodnego daje pojęcie o wpływie, jaki wywrze węgiel na *pH* sączonego roztworu.

W celu dokładniejszego poznania wpływu węgli na zmianę *pH* odbarwianego roztworu wykonano bezpośrednie doświadczenia, w których odbarwiano (w sposób szczegółowo opisany niżej w Rozdziale 5) 50°-brixowe roztwory mączki żółtej, o *pH* pierwotnem = 8,4, różnemi ilościami węgla (0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,5%, 1,0%, 1,5% na wagę substancji suchej mączki).

Wyniki podane są w Tablicy VI (jako zmiana *pH*, przyrost lub ubytek) oraz na wykresie (rys. 10).

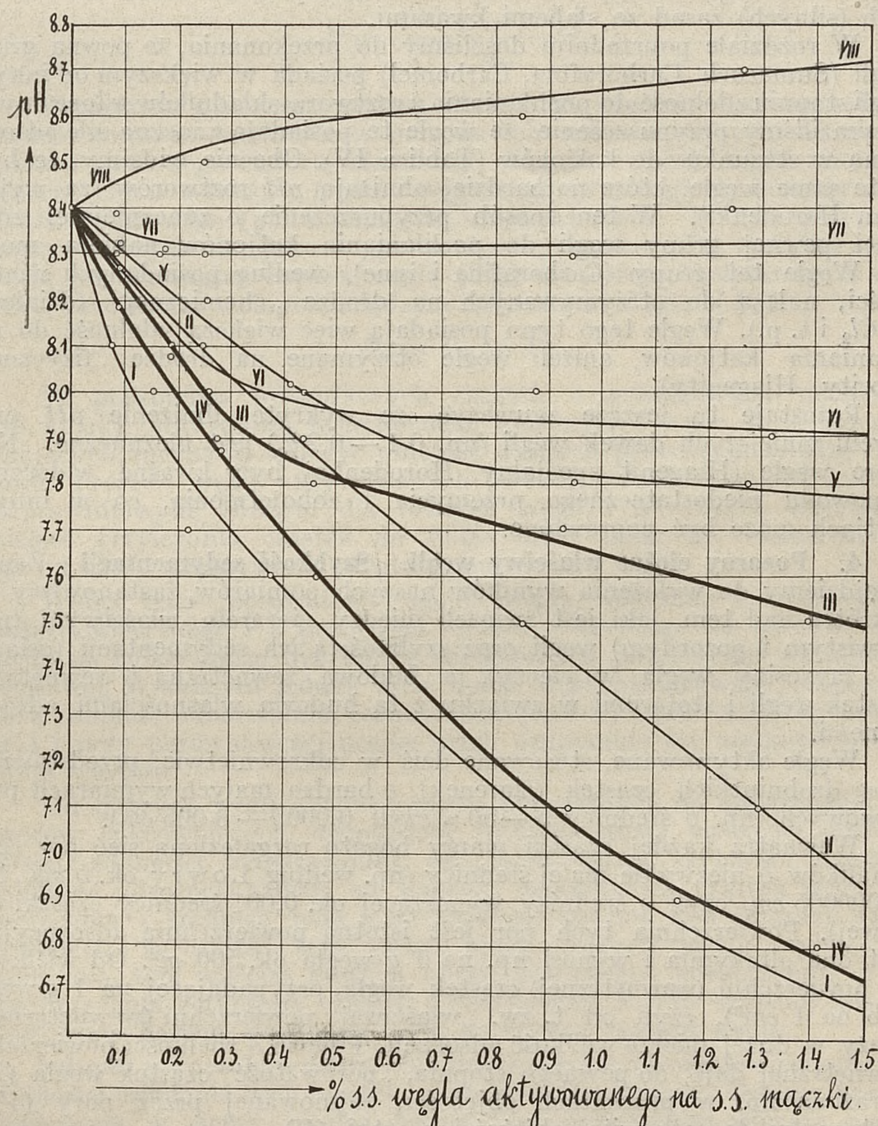
TABLICA VI.

Zmiana pH przy odbarwianiu roztworu
(pierwotne *pH* = 8,4).

Gatunek węgla	% użytego węgla na subst. suchą roztworu.					
	0,1%	0,2%	0,3%	0,5%	1,0%	1,5%
Norit Standard . . .	0	0	+ 0,1	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,3
Hiagenit norm. . . .	0	0	+ 0,1	+ 0,1	+ 0,1	+ 0,2
Norit Superior . . .	0	— 0,2	— 0,4	— 0,4	— 0,4	— 0,5
Hiagenit specj. . . .	— 0,1	— 0,1	— 0,3	— 0,4	— 0,6	— 0,6
Carbomel	— 0,1	— 0,3	— 0,5	— 0,6	— 0,7	— 0,9
Carborafina	— 0,1	— 0,1	— 0,2	— 0,5	— 0,9	— 1,3
Horodenka	— 0,2	— 0,3	— 0,5	— 0,8	— 1,3	— 1,6
Sumacarb	— 0,3	— 0,4	— 0,7	— 0,8	— 1,2	— 1,5

Jak to widać z wykresu, pewne węgle (Standard Norit i Hiagenit normalny) podwyższają *pH*. Inne (Horodenka, Sumacarb, Carborafina, Carbomel) dość znacznie obniżają *pH*. Pozostałe (Superior Norit, Hiagenit specjalny) zajmują miejsce pośrednie, nieznacznie obniżając *pH*.

Jeżeli porównamy dane Tablicy VI z danemi Tablicy V, to zauważymy pewną zgodność między wpływem węgli na *pH* wody i *pH* roztworu mączki: silnie alkaliczne węgle (Standard Norit i Hiagenit normalny) podwyższają *pH* roztworu, bardzo kwaśne (jak Horodenka) — obniżają. Ale, obok tego najprostszego zjawiska, mamy też wyjątki, np. kwaśny węgiel Hiagenit specjalny (*pH* wyciągu = 5,4) powoduje



Rys. 10.

Zmiana *pH* przy odbarwianiu roztworu żółtej mączki różnemi węglami:

I.	Sumacarb	V.	Hiagenit specjalny
II.	Carborafina	VI.	Norit Superior
III.	Carbomel	VII.	Hiagenit normalny
IV.	Horodenka	VIII.	Norit Standard

o wiele mniejsze obniżenie *pH*, aniżeli pewne węgle o odczynie wyciągu prawie obojętnym (Carbomel, Sumacarb, Carborafina).

Fakt ten zmusza do przyjęcia drugiej dodatkowej przyczyny, powodującej obniżenie *pH*, oprócz bezpośredniego wpływu odczynu węgla. Pewna grupa węgli (do której należy Carborafina) posiada silnie zaznaczoną zdolność do adsorbowania z roztworu katjonów czyli do pochłaniania zasad (np. CaO), przedewszystkiem wolnych, ale może też i z soli tych (silnych) zasad ze słabemi kwasami.

W rozdziale poprzednim doszliśmy do przekonania, że pewna grupa węgli (Sumacarb, Carborafina, Carbomel) posiada w większym od innych węgli stopniu zdolność do pochłaniania z roztworu składników mineralnych, i wyraziliśmy przypuszczenie, że węgle te posiadają znaczną siłę adsorpcyjną w stosunku do katjonów (Tablica IV). Obecnie widzimy, że były to te same węgle, które najbardziej obniżają *pH* roztworów (za wyjątkiem Horodenki). W ten sposób przypuszczenie o znaczniejszej zdolności pewnej grupy węgli do pochłaniania katjonów nabiera mocy.

Węgle tej grupy (Carborafina i inne), według posiadanych wiadomości, należą do otrzymywanych na drodze „chemicznej" (działanie $ZnCl_2$ i t. p.). Węgle tego typu posiadają więc większą zdolność do pochłaniania katjonów, aniżeli węgle otrzymane na drodze „fizycznej" (Nority, Hiagenity).

Pozostaje tu jeszcze zauważyć, że wykryte obniżenie *pH*, przy użyciu mniejszych dawek węgli (np. 0,1 — 0,2%) jest nieznaczne. Niektóre węgle (Hiagenit specjalny, Horodenka) były kwaśne, widocznie, z powodu niedostatecznego przemycia i zobojętnienia, co w innych partjach może być poprawione.

4. **Pozorny ciężar właściwy węgli. Szybkość sedymentacji.** Zanim przejdziemy do wyłożenia wyników naszych pomiarów, zastanowimy się pokrótce nad tem, jaki jest związek między ciężarem właściwym (rzeczywistym i pozornym) węgli oraz szybkością ich sedymentacji (osiadania zawiesiny węgla w cieczy), a budową zewnętrzną i wewnętrzną cząstek węgli i stojącemi w związku z tą budową własnościami adsorpcyjnemi.

Węgle aktywowane, stosowane dziś w cukrownictwie, przedstawiają masę drobniutkich cząstek (ziarenek), o bardzo małych wymiarach podstawowych (np. o średnicy 5 — 50 μ czyli 0,0005 — 0,005 *cm*).

Wewnątrz każdej cząstki mamy bogato rozgałęzioną sieć por czyli kanalików o niezwykle małej średnicy (np. według Lowry ok. 5 $m\mu$, t. j. 0,0000005 *cm*, czyli o średnicy, wynoszącej ok. 0,001 średnicy cząstki węglowej). Powierzchnia tych por jest istotną powierzchnią adsorpcyjną. Jest ona olbrzymia i wynosi np. na 1 *g* węgla ok. 500 m^2. Od wielkości tej powierzchni (wewnętrznej) cząstek węgla, przypadającej na 1 *g* węgla (lub na 1 cm^3), czyli od t. zw. „właściwej" powierzchni (wewnętrznej), zależy w dużej mierze wielkość adsorpcji. Pojęcie o wielkości powierzchni wewnętrznej daje, do pewnego stopnia, „porowatość" cząstek węgla (P), wyrażona np. w procentach objętości, zajmowanej przez pory (V_p), w stosunku do całkowitej objętości cząstki (V)

$$P = \frac{100 \cdot V_p}{V}.$$

Porowatość dla różnych węgli byłaby ściśle proporcjonalna do powierzchni por, gdyby pory posiadały zawsze jednakową średnicę. W rze-

czywistości różne gatunki węgli mogą posiadać pory o różnej średnicy (przeciętnej).

Do oznaczenia porowatości może wystarczyć oznaczenie: rzeczywistego ciężaru właściwego (d_{rz}) czyli ciężaru właściwego masy węgla, z której zbudowane są ścianki por, oraz pozornego ciężaru właściwego (d_p), czyli ciężaru właściwego całych cząstek węgla (wraz z porami). Do obliczenia porowatości służy prosty wzór:

$$P = \frac{100\,(d_{rz} - d_p)}{d_{rz}}.$$

Oznaczenie pozornego ciężaru właściwego cząstek węgla natrafia na bardzo poważne trudności z powodu ich mikroskopijnych wymiarów. Zamiast pozornego ciężaru właściwego samych cząstek węgla mierzymy pozorny ciężar właściwy *proszku* węglowego (d'_p) czyli oznaczamy ciężar proszku węglowego (g) w jednostce objętości (cm^3). W tym przypadku mamy do czynienia, jako z ,,porowatością“ ogólną (P_0) nietylko z objętością por wewnątrz cząstek węgla (P_w) ale jeszcze, dodatkowo, z objętością przestrzeni wolnych między cząsteczkami węgla (P_z):

$$P_o = P_w + P_z$$

W przypadku prawidłowych cząstek o jednakowych wymiarach (np. kulek), prawidłowo w przestrzeni ułożonych i ściśle do siebie przylegających, możnaby obliczyć objętość wolnych przestrzeni między cząstkami. Proszek węgli aktywowanych posiada jednak cząstki o kształcie nieprawidłowym, różnym dla różnych węgli, i o różnych wymiarach; ścisłość przylegania cząstek do siebie także może być różna, zależnie np. od czasu przebywania węgla w naczyniu i t. p.

Wobec tego ,,porowatość“ ogólna węgla, obliczona z rzeczywistego ciężaru właściwego i z pozornego ciężaru właściwego ich proszku (d'_p), zgrubsza tylko może być miarą wielkości ich powierzchni wewnętrznej właściwej. W każdym jednak razie dobre węgle aktywowane, posiadające dużą zdolność odbarwiania, cechuje niski pozorny ciężar właściwy proszku (d'_p) i przy porównawczej ocenie węgli oznaczanie tej wielkości posiada swoją wartość.

Od dobrych węgli aktywowanych, przydatnych do odbarwiania roztworów cukrowniczych, wymagamy nietylko dużej wielkości adsorpcji (dużej zdolności odbarwiania), ale także dużej szybkości działania. Szybkość adsorpcji zależy: od budowy wewnętrznej cząstek węgla (powierzchnia i średnica por) i od wielkości cząstek (ich średnicy δ). Im drobniejsze są cząstki, tem, naogół biorąc, większa będzie szybkość odbarwiania, tem większa bowiem będzie zewnętrzna powierzchnia czynna (powierzchnia zetknięcia cząstek z roztworem) i tem szybciej adsorbowane ciała barwne dochodzić będą do środka cząstek węgla.

Jednym ze sposobów mierzenia średnicy drobnych cząstek jest mierzenie szybkości osiadania tych cząstek, zawieszonych w cieczy. Drobna cząstka, zawieszona w cieczy, spadać będzie tem szybciej, im większy posiada wymiar (np. średnicę δ). Ścisłą zależność sedymentacji drobnych kulek od głównych czynników formułuje wzór Stokes'a, według którego:

$$v = \frac{\delta^2\,(d_1 - d_2)\,g}{18\,\eta}.$$

We wzorze tym v oznacza szybkość osiadania (np. cm/sec), d_1 — gęstość cząstek, d_2 — gęstość cieczy, g — przyspieszenie siły ciężkości (981 cm/sec^2), η — spółczynnik tarcia wewnętrznego cieczy (w dynach). Przy badaniu szybkości sedymentacji różnych węgli w tej samej cieczy (np. w wodzie), mamy dwie zmienne, od których zależy ta szybkość: wymiar cząstek (δ) i ciężar właściwy cząstek węgla (d_1). Ciężar właściwy cząstek węgla możemy obliczyć, jak następuje.

Pory cząstek węgla, w zetknięciu z cieczą (z wodą) możemy sobie wyobrazić jako zapełnione cieczą (wodą). Wtedy

$$d_1 = \frac{(100 - P)\, d_{rz} + P \cdot d_2}{100}$$

We wzorze tym: d_1 — oznacza ciężar właściwy cząstek węgla, zawieszonych w wodzie, P — porowatość cząstek węgla, d_{rz} — rzeczywisty ciężar właściwy węgla, d_2 — gęstość cieczy (dla wody $= 1$):

Różnica gęstości ($d_1 - d_2$), do której proporcjonalna jest szybkość sedymentacji, wyniesie w przypadku wody ($d_2 = 1{,}0$):

$$d_1 - d_2 = \frac{(d_{rz} - 1)\,(100 - P)}{100}$$

Jeżeli np. $d_{rz} = 1{,}8$, a $P = 50$, to dla sedymentacji w wodzie ($d_2 = 1{,}0$) mamy $d_1 = 1{,}40$; dla $P = 70$, $d_1 = 1{,}24$.

Wielkość ($d_1 - d_2$) we wzorze Stokes'a wyniesie wtedy: 0,40 względnie 0,24. Cząstki węgla o porowatości $P = 50\%$ będą spadały około dwóch razy szybciej, aniżeli cząstki o porowatości $P = 70\%$. Spadają więc wolniej węgle o mniejszym wymiarze cząstek (δ) i o większej porowatości (P), a ponieważ obie te cechy (do pewnych granic) są pożyteczne w zastosowaniu praktycznem węgli, więc wolniejszą szybkość sedymentacji należy uznać za pożyteczną cechę węgli.

Oznaczenie pozornego ciężaru właściwego proszków węgli (d'_p) wykonaliśmy trzema metodami. Pierwsza, którą tu dalej będziemy nazywali metodą C. L. C., polegała na tem, że do naczyńka wagowego o pojemności ca 56 cm^3 ($d = 3{,}65$ cm, $h = 5{,}50$ cm) nasypywano węgiel, zawsze w jednakowy sposób, ściśle do brzegów naczynia i ważono tę objętość węgla.

Druga metoda, wzorowana na sposobie stosowanym przez Żert'a, polega na tem, iż do cylindrów miarowych (ze szlifowanym korkiem) o znanej powierzchni dna nasypuje się pewną stałą odważkę węgla tak obliczoną, ażeby ciśnienie na dno wynosiło np. 1 g/cm^2 (w naszych pomiarach stosowaliśmy ciśnienie 2 g/cm^2). Po zamknięciu naczynia cylinder z węglem wstrząsa się energicznie i pozostawia w spokoju na 24 godz., poczem mierzy się objętość węgla.

Trzecia wreszcie metoda polegała na tem, iż jednakowe odważki węgla, zarobione z wodą, odcedzano pod próżnią na lejku Büchnera o znanej powierzchni i mierzono grubość utworzonej warstwy węgla. Metodę tę będziemy nazywali „mokrą".

Osiągnięte wyniki podane są w Tablicy VII.

Dla możności porównania wyników, otrzymanych różnemi metodami, przyjęto ciężary właściwe, oznaczone sposobem Żert'a za 100, a wyniki, osiągnięte innemi metodami, wyrażono w %-ach.

TABLICA VII.

Pozorne ciężary właściwe proszków węgli aktywowanych (przeliczone na substancję suchą).

Nazwa gatunku	Ciężar właściwy met. Żert'a	Ciężar właściwy metodą C. L. C.		Ciężar właściwy metodą „mokrą"		Stosunek met. „mokr." do C. L. C.
		"	w % Żert'a	"	w % Żerta	
Sumacarb	0,179	0,141	78,9	0,245	137,2	173,9
Horodenka	0,181	0,118	64,5	0,191	108,2	167,7
Hiagenit specj. . . .	0,205	0,175	85,1	0,281	136,5	160,7
Carbomel	0,235	0,215	91,4	0,308	130,7	142,9
Carborafina	0,245	0,171	69,6	0,243	98,9	142,2
Norit Standard . . .	0,250	0,161	64,6	0,232	93,3	144,9
Hiagenit norm. . . .	0,257	0,206	80,0	0,290	112,8	140,9
Norit Superior . . .	0,278	0,209	75,2	0,281	101,0	134,3

Ponieważ badane węgle zawierały bardzo różną ilość wody w (wilgoci), więc przeliczono ciężary właściwe d_w, otrzymane bezpośrednio z pomiarów, na ciężar właściwy substancji suchej węgla (d_s) według wzoru:

$$d_s = d_w \left(1 - \frac{w}{100} \right)$$

Wyżej, w Tablicy II, podane były ciężary właściwe węgli wilgotnych.

Z danych Tablicy VII widzimy, że:

1) ciężar właściwy badanych węgli waha się od 0,179 — 0,278 (metodą Żert'a),

2) kolejność węgli według wzrastającego ciężaru właściwego jest (jak to dalej zobaczymy) taka sama, jak kolejność według wzrostu szybkości sedymentacji, i zbliżona do kolejności według spadku zdolności odbarwiającej; niski pozorny ciężar właściwy jest więc cechą, dodatnio charakteryzującą węgiel,

3) ciężary właściwe, oznaczone różnemi sposobami, różnią się między sobą: metoda C. L. C. daje znacznie niższe ciężary, niż metoda Żert'a; metoda „mokra"— bliższe (przeważnie nieco większe) do metody Żert'a,

4) ciekawe jest porównanie ciężarów właściwych metodą „mokrą" w stosunku do metody C. L. C.; kolejność węgli według spadku tego stosunku (ostatnia rubryka tablicy) jest taka sama, jak według wzrostu ciężarów właściwych metodą Żert'a.

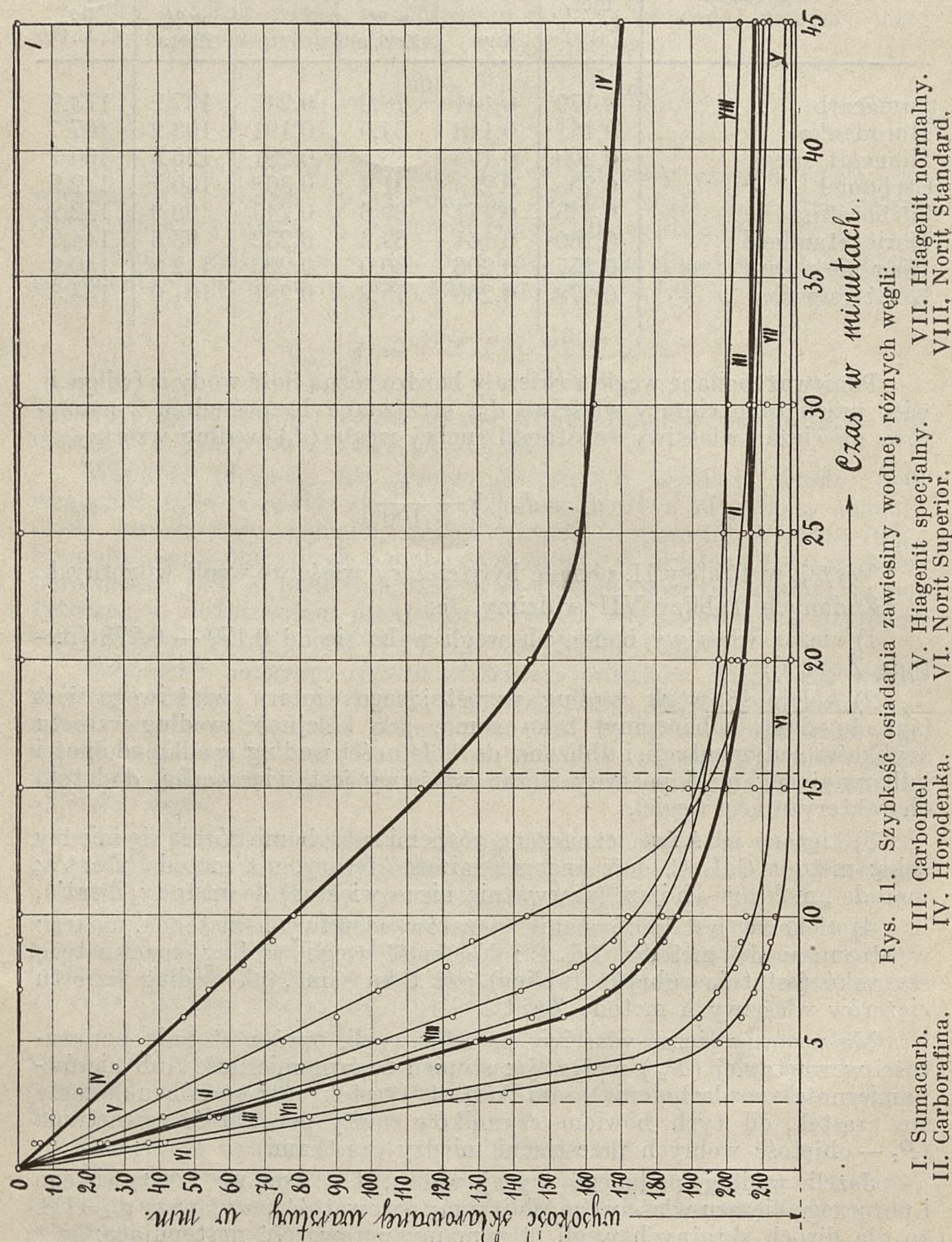
Na pozorny ciężar właściwy proszku węgli, oprócz stopnia porowatości wewnętrznej (P_w) wpływają: stopień i równomierność (lub nierównomierność) rozdrobnienia, sam kształt cząstek oraz sposób układania się cząstek, od tych bowiem czynników zależy porowatość zewnętrzna (P_z — objętość wolnych przestrzeni między cząstkami).

Jeżeli według podanego wyżej wzoru, t. j. według rzeczywistego i pozornego ciężaru właściwego, obliczymy porowatość, przyjąwszy $d_{rz} = 1,8$, to dla dwóch skrajnych węgli otrzymamy porowatość następującą:

Sumacarb — 90%; Norit Superior — 84%.

Jest to porowatość ogólna (P_o) proszku węglowego, t. j. suma wewnętrznej (P_w) i zewnętrznej (P_z) porowatości.

Szybkość sedymentacji oznaczano, wlewając zawiesinę 7,5 *g* węgla w 300 *cm*³ wody do jednakowych cylindrów ($d=30$ *mm*, $h=310$ *mm*)



Rys. 11. Szybkość osiadania zawiesiny wodnej różnych węgli:
I. Sumacarb. II. Carborafina. III. Carbomel. IV. Horodenka. V. Hiagenit specjalny. VI. Norit Superior. VII. Hiagenit normalny. VIII. Norit Standard.

i odnotowując w określonych odstępach czasu wysokość sklarowanej warstwy wody. Wyniki pomiarów podane są (w skrócie) w Tablicy VIII oraz poglądowo na wykresie (rys. 11). Jak to widzimy z wykresu, krzywe szybkości sedymentacji mają charakterystyczną postać: do pewnego momentu mamy prostolinijną zależność wysokości spadku od czasu, t. j. jednakową szybkość sedymentacji. Ta część krzywej nadaje się najlepiej do porównania względnej szybkości osiadania. Później szybkość osiadania staje się stopniowo coraz to mniejsza wobec coraz to większego zbliżenia się cząstek do siebie i wywołanego przez nie coraz to większego oporu.

TABLICA VIII.

Szybkość osiadania zawiesiny węgli w wodzie.

Gatunek węgla	Wysokość sklarowanej warstwy w *mm* po upływie			
	5 min.	10 min.	20 min.	45 min.
Horodenka	35	78	145	171
Hiagenit specj.	75	144	204	213
Carborafina	102	172	202	211
Norit Standard	130	182	197	206
Carbomel	138	186	204	210
Hiagenit norm.	184	205	212	219
Norit Superior	198	213	218	223

Jeżeli weźmiemy z wykresu czasy potrzebne dla różnych węgli do osiągnięcia pewnej wysokości osiadania (120 *mm*), to znajdziemy dla różnych węgli wielkości, podane w Tablicy IX[1]).

TABLICA IX.

Względna szybkość sedymentacji węgli.

Gatunek węgla	Czas do sklarowania warstwy 120 *mm* (w minut.)	Względna szybkość sedymentacji.
Horodenka . . .	15,6	1,00
Hiagenit specj. . .	8,4	1,86
Carborafina . . .	6,0	2,60
Norit Standard . .	5,0	3,12
Carbomel	4,6	3,39
Hiagenit norm. . .	3,1	5,03
Norit Superior . .	2,6	6,00

Stosunek między szybkością sedymentacji skrajnych węgli (Norit Superior i Horodenka) wynosi 15,6 : 2,6 czyli 6,0. Gdyby różnicę w szybkości sedymentacji przypisać wyłącznie wpływowi średnicy cząstek, to wypadłoby, iż średnica cząstek Noritu jest ok. 2,5 razy większa, aniżeli

[1]) W Tablicy tej niema przytoczonego Sumacarbu; węgiel ten nawet przy długiem staniu nie dawał wyraźnie sklarowanej warstwy; po pewnym jednak czasie znaczna część węgla osiadła na dno. Świadczy to o tem, że część węgla tego jest nadmiernie rozdrobniona, reszta zaś posiada rozdrobnienie grubsze.

cząstek Horodenki[1]). Zauważyć tu zresztą trzeba, iż przy użytej przez nas metodzie mierzono szybkość osiadania najdrobniejszych cząstek, zawartych w danym gatunku węgla. Średnica cząstek, obliczona ze wzoru Stokes'a, wypadłaby według naszych pomiarów: dla Noritu Superior δ = ok. 60 μ, dla Horodenki δ = ok. 24 μ.

Jest rzeczą godną uwagi, iż kolejność węgli (w Tablicach VIII i IX) według wzrastającej szybkości sedymentacji jest prawie ściśle ta sama, co według wzrastających ciężarów właściwych (p. w. Tablica VII).

Zdolność adsorpcyjna węgli.

Ażeby ocenić względną zdolność adsorpcyjną różnych węgli, wykonaliśmy trzy rodzaje oznaczeń:

1) efektów odbarwienia roztworu produktu cukrowniczego przy użyciu różnych ilości węgla,

2) podwyższenia napięcia powierzchniowego,

3) szybkości odbarwienia.

Wszystkie oznaczenia wykonano na roztworze mączki żółtej.

Przygotowanie roztworów mączki. Użyta mączka była mączką międzyproduktową; o właściwościach jej daje pojęcie Tablica X.

TABLICA X.

Charakterystyka mączki użytej do oznaczenia zdolności adsorpcyjnej węgli.

Substancji suchej (rzeczyw.)	99,5%
Polaryzacja	98,0
Spółczynnik czystości (rzeczyw.) . . .	98,4
Zabarwienie, ° St/100° *Bx*	17,4°
Cukru przemienionego	< 0,04
Popiołu rozpuszczalnego	0,592%
Rendement	95,0
pH (50° *Bx* roztwór)	8.4
Napięcie powierzchn. (25° *Bx* roztwór)	$\sigma_w = 78,0$

Z mączki tej przygotowywano roztwory o 50° Bx, które na gorąco odcedzano na lejku Büchner'a przez warstwę celitu, ażeby otrzymać roztwory zupełnie klarowne, niezawierające mętów. Uważaliśmy, iż użycie roztworów klarownych da nam lepsze pojęcie o względnej zdolności adsorpcyjnej węgli; obecność mętów zaciemniłaby obraz, w różny sposób wpływając na zdolność adsorpcyjną różnych gatunków węgli.

5. Efekty odbarwienia przy użyciu różnych węgli. Doświadczenia nad odbarwianiem wykonywano jak następuje:

Ilości użytego węgla wynosiły: 0,1%; 0,2%; 0,3%; 0,5%; 1,0% i 1,5% na substancję suchą mączki czyli 0,062; 0,123; 0,185; 0,308; 0,616 i 0,924 *g* na 100 cm^3 roztworu o 50° Bx.

Temperatura, w której wykonywano odbarwienia, wynosiła 80° C (w łaźni). Czas odbarwiania — 45 min. od momentu wstawienia kolbki do łaźni do wyjęcia jej, po którem natychmiast następowało cedzenie. W czasie odbarwiania co 5 min. miało miejsce ręczne wymieszanie za-

[1]) W rzeczywistości szybkość sedymentacji zależy także, jak o tem pisaliśmy wyżej, od ciężaru właściwego cząstek.

wartości kolbki. Zwrócono uwagę na szczególną czystość naczyń i całej roboty ze względu na oznaczenia napięcia powierzchniowego.

Oznaczenia zabarwienia wykonywano z zachowaniem różnych szczegółów, wpływających na prawidłowy wynik.

W celu obliczenia efektu odbarwienia przyjmowano, jako pierwotne, zabarwienie ,,ślepej" próby roztworu, która (bez węgla) przebywała razem z odbarwionemi roztworami przez 45 min. w 80°. Pociemnienie jej wynosiło ok. 10%.

Tablica XI podaje osiągnięte wyniki odbarwień.

TABLICA XI.

Efekty odbarwienia przy użyciu różnych węgli (na 50° *Bx* roztworze żółtej mączki).

Gatunek węgla	Efekty przy użyciu, na wagę subst. such. mączki, ilości węgla					
	0,1%	0,2%	0,3%	0,5%	1,0%	1,5%
Norit Standard . . .	12,5	22,4	33,8	44,5	55,0	60,1
Hiagenit norm. . . .	12,0	24,6	31,1	47,1	57,9	69,0
Norit Superior . . .	15,9	31,1	37,0	48,0	59,1	67,7
Carbomel	26,4	37,5	47,3	57,9	67,9	76,7
Horodenka	28,7	41,1	46,8	58,0	69,9	77,1
Hiagenit specj. . . .	28,6	39,6	48,7	58,1	69,3	76,1
Sumacarb	25,5	41,9	52,5	61,7	68,4	79,2
Carborafina	29,4	40,3	54,5	66,1	76,3	83,2

Na wykresie rys. 12 mamy krzywe efektów odbarwień *(E)* dla poszczególnych gatunków węgli, z przeliczeniem ilości użytego węgla na ilość zawartej w nim substancji suchej.

Według osiągniętych danych badane węgle można podzielić na trzy grupy:

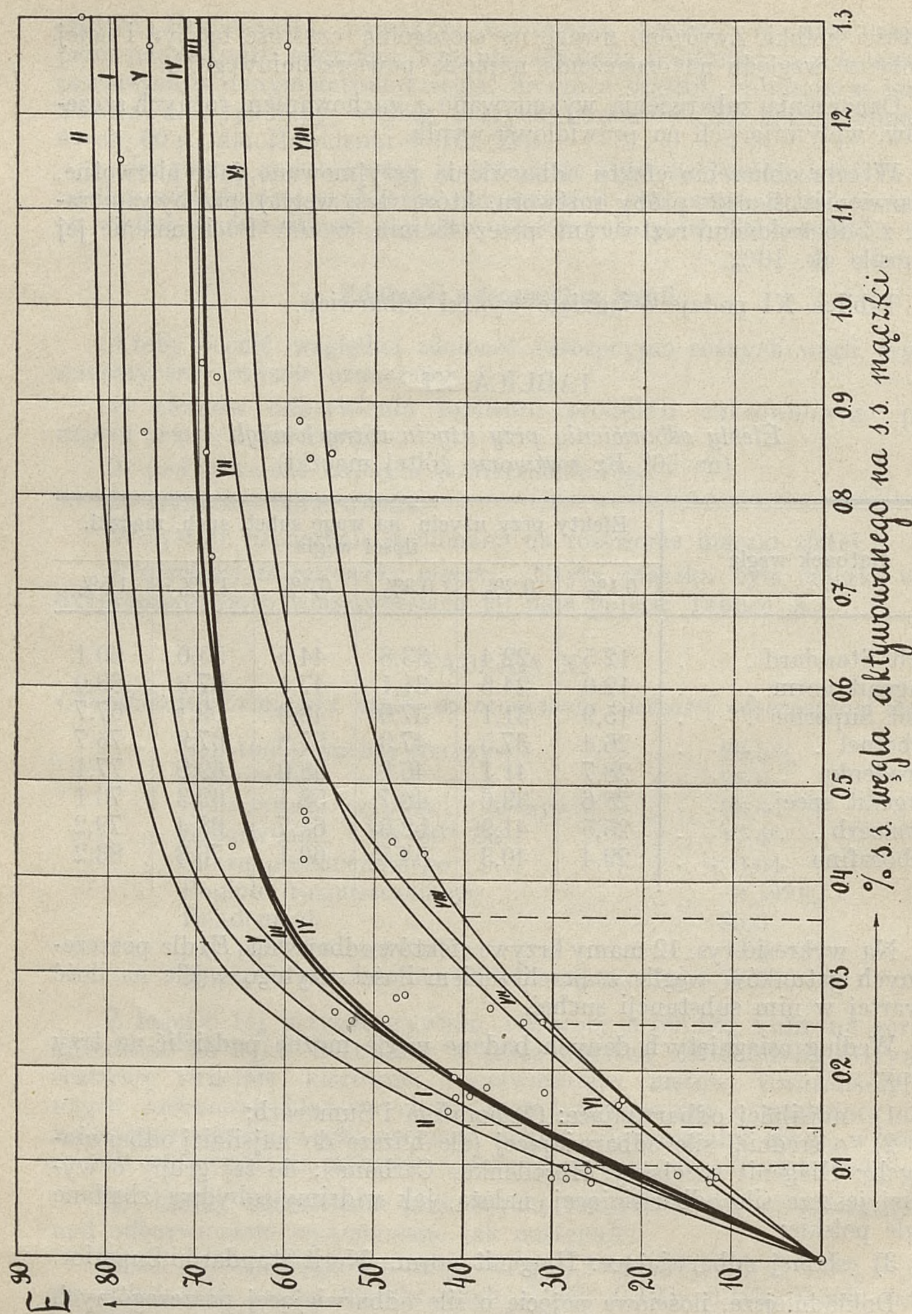
1) najsilniej odbarwiające: Carborafina i Sumacarb;

2) o średniej sile odbarwiającej (ale bliższe do najsilniej odbarwiających): Hiagenit specjalny, Horodenka, Carbomel; do tej grupy o wysokiej jeszcze sile odbarwiającej, należą, jak widzimy, obydwa zbadane węgle polskie;

3) słabiej odbarwiające: Hiagenit norm., Norit Standard i Superior.

Dokładniejsze, ilościowe pojęcie o sile odbarwiającej poszczególnych węgli daje, jak wiadomo, porównanie ilości poszczególnych węgli, potrzebnych do osiągnięcia tego samego efektu odbarwienia; siła odbarwiająca stoi w stosunku odwrotnie proporcjonalnym do tych ilości węgli.

Tablica XII podaje względną wartość odbarwiającą poszczególnych węgli w stosunku do Noritu Standard, przyjętego za 1,0, dla efektów odbarwienia: 30% i 40% (porównaj wykres). Podane wartości dotyczą substancji suchej węgli.



Rys. 12. Efekty odbarwiania roztworów żółtej mączki różnemi ilościami różnych węgli:

I. Sumacarb III. Carbomelj V. Hiagenit specjalny VII. Hiagenit normalny
II. Carborafina IV. Horodenka VI. Norit Superior VIII. Norit Standard

Do porównania względnej wartości odbarwiającej, można, teoretycznie biorąc, dojść jeszcze dokładniej, stosując do obliczeń wzór Freundlich'a:

$$a = \frac{b}{m} = \alpha . c^{\frac{1}{n}}$$

odpowiednio (do celów oznaczania odbarwień) przerobiony.

TABLICA XII.
Względna wartość odbarwiająca węgli aktywowanych
(w przeliczeniu na subst. suchą).

Nazwa gatunku	Wartość odbarwiająca dla 30% odbarw.	Wartość odbarwiająca dla 40% odbarw.	Wartość odbarwiająca przeciętna
Norit Standard . .	1,00	1,00	1,00
Hiagenit normal. .	1,04	1,09	1,06
Norit Superior . .	1,15	1,18	1,16
Horodenka . . .	1,87	1,90	1,89
Carbomel	1,90	1,94	1,92
Hiagenit specj. . .	1,95	1,98	1,96
Sumacarb	2,07	2,25	2,16
Carborafina . . .	2,48	2,57	2,52

Sprawa zastosowalności wzoru Freundlich'a w przypadku odbarwiania węglami aktywowanemi roztworów produktów cukrowniczych była bardziej szczegółowo opracowana przez jednego z nas wspólnie z p. St. Ottowskim. Wyniki tej pracy (która będzie ogłoszona nieco później) prowadzą do wniosku, że wzór Freundlich'a zgadza się z danemi eksperymentu w dostatecznem przybliżeniu.

W badaniu niniejszem wykonane były również odpowiednie obliczenia według wzoru Freundlich'a. Przypominamy, że we wzorze tym: α — jest spółczynnikiem, charakteryzującym zdolność adsorpcyjną (odbarwiającą) danego węgla, a $1/n$ — wykładnikiem, zależnym od rodzaju roztworu.

Znaleziono następujące względne zdolności odbarwiające (proporcjonalne do spółczynnika α):

Norit Standard — 1,00
Hiagenit norm. — 1,12
Norit Superior — 1,24
Carbomel — 2,02
Horodenka — 2,12
Hiagenit specjal. — 2,32
Sumacarb — 2,87
Carborafina — 3,07

Wartość odbarwiająca, obliczona ze wzoru Freundlich'a, zgadza się, jak widzimy, dostatecznie z wartością, obliczoną wyżej (Tablica XII) według krzywych efektów odbarwienia. Niema w tem, zresztą, nic dziwnego, gdyż obydwa rodzaje obliczeń są, w gruncie rzeczy, identyczne.

Nie szkodzi może zauważyć, że z pomiarów naszych wolno było wyprowadzić wnioski tylko co do *względnej* wartości odbarwiającej różnych węgli. Absolutne wartości efektów odbarwienia dla równych ilości tego samego węgla mogą być bardzo różne w zależności głównie od rodzaju odbarwianego produktu (spółczynnik czystości, zabarwienie etc.), a także od sposobu wykonania odbarwienia.

6. Wzrost napięcia powierzchniowego przy użyciu różnych węgli.

Węgle aktywowane adsorbują, jak wiadomo, substancje powierzchniowo czynne, obniżające napięcie roztworów produktów cukrowniczych

(koloidy powierzchniowo czynne, lipoidy, inne związki), a więc działanie tych węgli powoduje podwyższenie napięcia.

Napięcia powierzchniowe oznaczano (tensiometrem du Noüy) dla tych roztworów (po rozcieńczeniu ich do 25° Bx), które używano do oznaczenia zabarwień.

Napięcie pierwotnego roztworu (nie traktowanego węglem, lecz odcedzonego przez celit) wynosiło σ_w = ok. 78.

Tablica XIII daje zestawienie napięć powierzchniowych roztworów po odbarwieniu różnemi ilościami poszczególnych węgli, a wykres rys. 13 przedstawia graficznie te same dane (przeliczone na substancję suchą węgla).

TABLICA XIII.

Wzrost napięcia powierzchniowego przy odbarwianiu różnemi węglami

(na roztworze żółtej mączki o σ_w=78,0).

Gatunek węgla	Napięcie powierzchniowe (σ_w) przy użyciu węgla:					
	0,1%	0,2%	0,3%	0,5%	1,0%	1,5%
Hiagenit norm. . . .	82,9	88,5	95,5	99,3	102,3	102,9
Norit Superior . . .	84,7	90,0	95,7	98,0	102,7	103,0
Horodenka	85,8	91,3	98,7	99,8	102,5	103,0
Norit Standard . . .	88,2	92,7	98,1	100,5	102,0	102,9
Carbomel	91,8	94,3	97,6	100,7	102,1	102,7
Hiagenit specj. . . .	92,0	94,9	96,6	99,7	102,5	102,9
Carborafina	93,3	100,0	100,5	101,0	102,5	102,8
Sumacarb	94,8	100,3	101,0	102,1	102,6	103,0

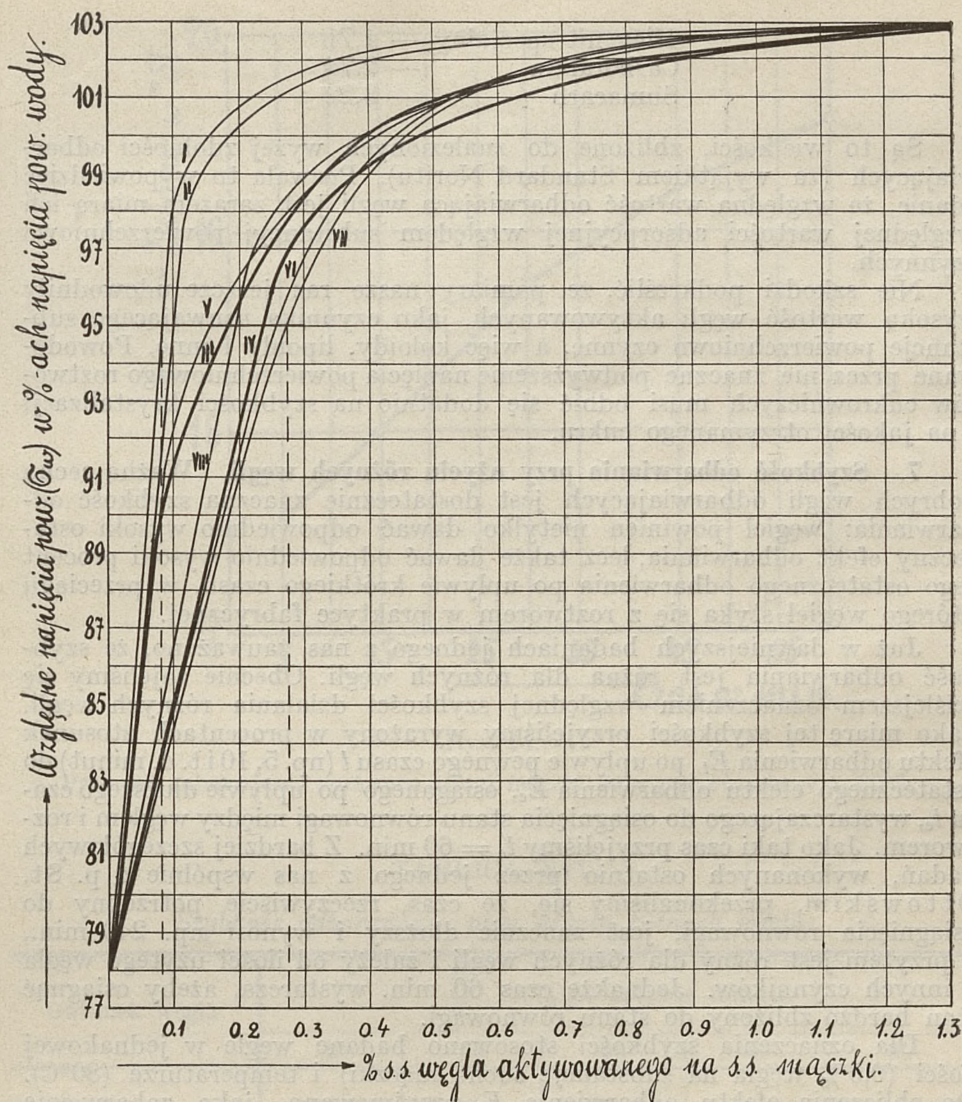
Jak to widzimy z tablicy i z wykresów, krzywe napięć dla różnych ilości węgla mają postać zbliżoną do krzywych odbarwień: efekt pierwszych ilości węgla jest znaczny, dalszych — coraz słabszy, wreszcie przy dużej dawce węgla wszystkie roztwory zbliżają się do maksymalnego napięcia (σ_w = ok. 103), odpowiadającego roztworowi sacharozy chemicznie czystej, niezawierającej substancyj powierzchniowo czynnych. Jednakże początkowy bieg krzywych napięć jest bardziej stromy, aniżeli krzywych odbarwień; nasuwa to przypuszczenie, że w roztworze zawarte były jakieś substancje powierzchniowo czynne, pochłaniane silniej, aniżeli ciała barwne.

Kolejność węgli według wzrostu napięć powierzchniowych jest prawie taka sama, co według efektów odbarwienia. I tu można odróżnić trzy grupy węgli:

1) najsilniej zwiększające napięcie (Carborafina, Sumacarb),

2) średnio zwiększające (Carbomel, Horodenka, Hiagenit specjalny, Norit Standard); do tej grupy należą polskie węgle,

3) słabiej zwiększające (Norit Superior, Hiagenit normalny).



Rys. 13.

Względne napięcia powierzchniowe (σ_W), (w $^0/_0$-ach napięcia powierzchniowego wody) roztworów żółtej mączki, odbarwianych różnemi ilościami różnych węgli:

I. Sumacarb III. Carbomel V. Hiagenit specjalny VII. Hiagenit normalny
II. Carborafina IV. Horodenka VI. Norit Superior VIII. Norit Standard

Jeżeli z wykresu oznaczyć ilości poszczególnych węgli (s. s.), potrzebne do osiągnięcia takiego samego napięcia ($\sigma_w = 95\%$), to znajdziemy następujące względne zdolności adsorpcyjne dla tych węgli:

Hiagenit normalny	— 1,00
Norit Superior	— 1,05
Horodenka	— 1,28
Norit Standard	— 1,41
Carbomel	— 1,48

Hiagenit specjalny — 1,71
Carborafina — 2,74
Sumacarb — 3,22

Są to wielkości, zbliżone do znalezionych wyżej zdolności odbarwiających (za wyjątkiem Standard Noritu). Pozwala to wypowiedzieć zdanie, że względna wartość odbarwiająca węgli jest zarazem miarą ich względnej wartości adsorpcyjnej względem substancyj powierzchniowo czynnych.

Nie szkodzi podkreślić, że pomiary nasze raz jeszcze udowodniły wysoką wartość węgli aktywowanych, jako czynnika usuwającego substancje powierzchniowo czynne, a więc koloidy, lipoidy i inne. Powodowane przez nie znaczne podwyższenie napięcia powierzchniowego roztworów cukrowniczych musi odbić się dodatnio na szybkości krystalizacji i na jakości otrzymanego cukru.

7. **Szybkość odbarwiania przy użyciu różnych węgli.** Ważną cechą dobrych węgli odbarwiających jest dostatecznie znaczna szybkość odbarwiania: węgiel powinien nietylko dawać odpowiednio wysoki ostateczny efekt odbarwiania, lecz także dawać odpowiednio wysoki procent tego ostatecznego odbarwienia po upływie krótkiego czasu, w przeciągu którego węgiel styka się z roztworem w praktyce fabrycznej.

Już w dawniejszych badaniach jednego z nas zauważono, że szybkość odbarwiania jest różna dla różnych węgli. Obecnie zajęliśmy się ściślejszem oznaczeniem względnej szybkości działania różnych węgli. Jako miarę tej szybkości przyjęliśmy wyrażony w procentach stosunek efektu odbarwienia E_t po upływie pewnego czasu t (np. 5, 10 i t. d. minut) do ostatecznego efektu odbarwienia E_e, osiąganego po upływie dłuższego czasu t_e, wystarczającego do osiągnięcia stanu równowagi między węglem i roztworem. Jako taki czas przyjęliśmy $t_e = 60$ min. Z bardziej szczegółowych badań, wykonanych ostatnio przez jednego z nas wspólnie z p. St. Ottowskim, przekonaliśmy się, że czas, rzeczywiście potrzebny do osiągnięcia równowagi, jest znacznie dłuższy i wynosi np. 240 min., a przytem jest różny dla różnych węgli i zależy od ilości użytego węgla i innych czynników. Jednakże czas 60 min. wystarcza, ażeby osiągnąć stan bardzo zbliżony do stanu równowagi.

Dla oznaczenia szybkości stosowano badane węgle w jednakowej ilości (0,5% węgla na substancję suchą mączki) i temperaturze (80°C). Do obliczenia efektu odbarwienia E_t przyjmowano, jako zabarwienie pierwotnego roztworu, zabarwienie, jakie posiadała „ślepa" próba roztworu (ogrzewana bez węgla) po upływie tego samego czasu t.

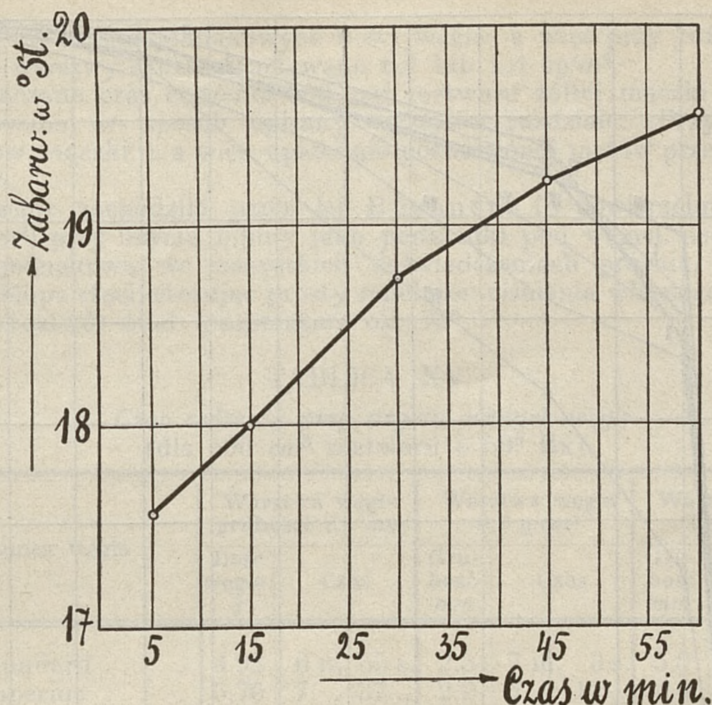
Wykres rys. 14 ilustruje wzrost zabarwienia w czasie ogrzewania ślepej próby.

Szybkość odbarwienia v obliczano według wzoru:

$$v = \frac{100\, E_t}{E_e}.$$

Otrzymane wyniki zestawione są w Tablicy XIV oraz przedstawione w postaci krzywych na wykresie rys. 15.

Z danych tych widzimy, że najniższą szybkość odbarwienia daje Norit Standard, nieco wyższą — Hiagenity, pozostałe węgle (a w tej liczbie obydwa polskie węgle) posiadają szybkość odbarwiania wysoką i wszystkie mniej więcej jednakową.



Rys. 14.

Przyrost zabarwienia roztworu żółtej mączki przy ogrzewaniu w t. 80°C.

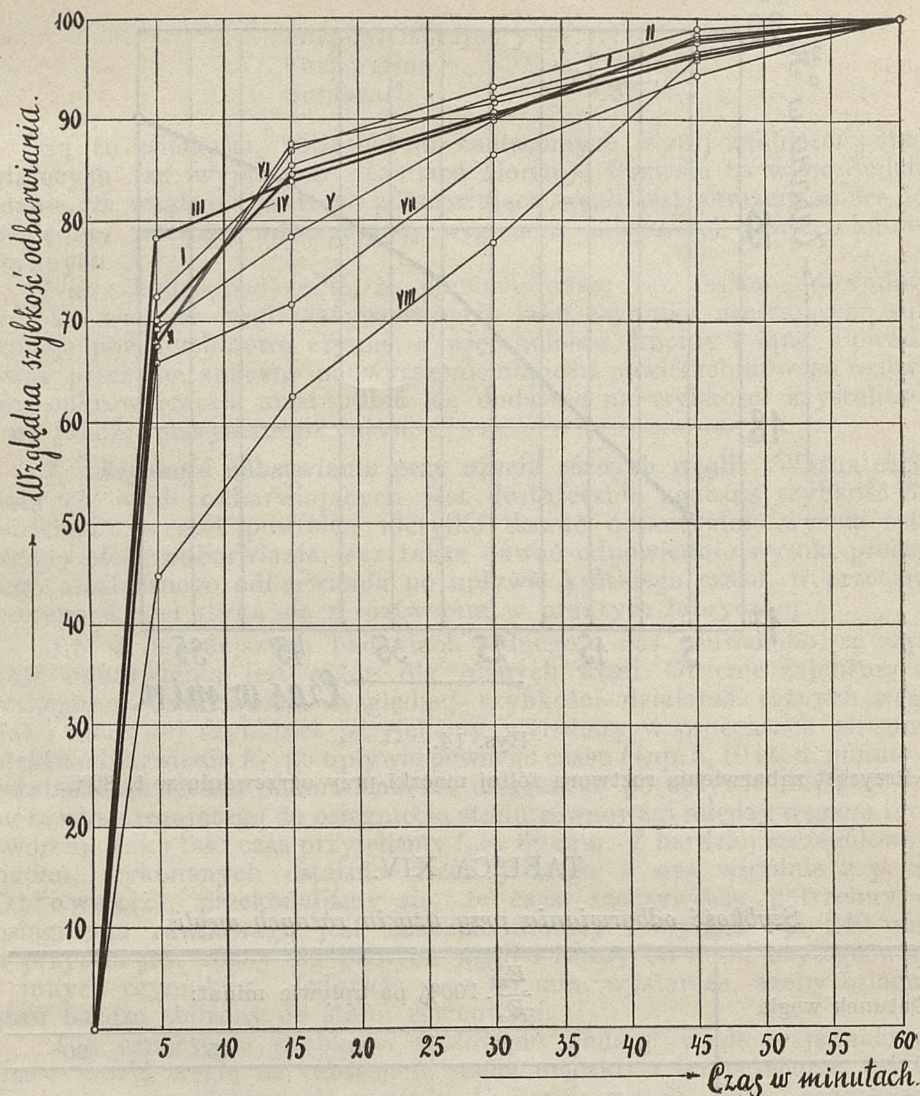
TABLICA XIV.

Szybkość odbarwiania przy użyciu różnych węgli.

Gatunek węgla	$\frac{E_t}{E_e}$. 100% po upływie minut:				
	5	15	30	45	60
Norit Standard .	45,3	62,6	78,1	96,1	100
Hiagenit norm. .	66,4	71,6	86,6	95,1	100
Hiagenit specj. .	68,5	78,4	90,3	98,3	100
Carborafina . .	67,4	86,1	93,3	93,2	100
Norit Superior .	72,2	85,6	92,5	97,6	100
Horodenka . .	70,2	85,1	91,3	96,3	100
Sumacarb . . .	68,0	86,9	91,5	97,5	100
Carbomel . . .	72,3	85,2	92,0	97,5	100

Po upływie 10 min. działania Norit Standard wykazał około 50% swojej całkowitej zdolności odbarwiania, zaś najlepsze węgle około 80%.

Omówienie pewnych teoretycznych zagadnień, związanych ze sprawą szybkości odbarwiania, odkładamy do podania drukiem badań, wykonanych z p. St. Ottowskim.



Rys. 15.

Względna szybkość odbarwiania roztworów żółtej mączki różnemi węglami:
I. Sumacarb III. Carbomel V. Hiagenit specjalny VII. Hiagenit normalny
II. Carborafina IV. Horodenka VI. Norit Superior VIII. Norit Standard

8. Szybkość cedzenia przy użyciu różnych węgli. W praktycznem zastosowaniu węgli, oprócz omówionych już innych ważnych cech, trzeba się też liczyć z szybkością cedzenia odbarwianego roztworu przez warstwę węgla. Węgle o niskiej szybkości cedzenia muszą być uważane za mniej przydatne, jako utrudniające cedzenie przy użyciu grubszej warstwy węgla (np. w błotniarkach) i wymagające większej powierzchni cedzideł.

Względną szybkość cedzenia oznaczyliśmy dwiema metodami:

1) przy jednakowej dla wszystkich węgli grubości warstwy węgla (2,5 *mm*), a więc przy użyciu różnych ilości węgla zależnie od pozornego ciężaru właściwego węgla (oznaczonego „mokrą“ metodą, p. w. Rozdział 4);

2) przy użyciu jednakowych ilości węgla, a więc przy różnych grubościach warstwy cedzącej; używano 0,7 lub 1,4 kg/m^2.

Oznaczano czas cedzenia 500 cm^3 roztworu żółtej mączki o 50° Bx, przygotowanej w sposób opisany wyżej (w rozdziale: „Przygotowanie roztworów mączki"), a więc uprzednio pozbawionej mętów przez cedzenie z celitem.

Cedzenie zachodziło przez lej Büchner'a (o powierzchni cedzącej ok. 70 cm^2) przy użyciu bibuły jako podkładki pod węgiel. Cedzono pod stałą i jednakową we wszystkich doświadczeniach próżnią, wynoszącą 400 *mm* słupa rtęci, stosując prosty regulator ciśnienia własnego pomysłu. Cedzony roztwór miał temperaturę ok. 75°.

TABLICA XV.

Czas cedzenia przy użyciu różnych węgli
(dla 500 cm^3 roztworu o 50° Bx).

Gatunek węgla	Warstwa węgla grubości 2,5 *mm*		Warstwa węgla 0,7 *g/cm²*		Warstwa węgla 1,38 *g/cm²*	
	Ilość węgla *g*	Czas	Grubość *mm*	Czas	Grubość *mm*	Czas
Norit Standard . . .	4,98	6 m. 55 s.	2,5	7 m. 3 s.	5,0	11 m. 50 s.
Norit Superior . . .	5,76	7 „ 37 „	2,2	7 „ 12 „	4,4	12 „ 36 „
Hiagenit norm. . . .	6,24	8 „ 56 „	2,0	8 „ 42 „	4,0	15 „ 10 „
Hiagenit specj. . . .	5,99	9 „ 45 „	2,1	9 „ 25 „	4,2	16 „ 57 „
Carbomel	5,99	11 „ 41 „	2,1	10 „ 1 „	4,2	18 „ 50 „
Horodenka	3,74	8 „ 17 „	3,3	10 „ 42 „	6,6	19 „ 41 „
Carborafina	5,03	12 „ 8 „	2,5	11 „ 50 „	5,0	22 „ 50 „
Sumacarb	5,76	23 „ 48 „	2,2	21 „ 3 „	4,4	42 „ 56 „

TABLICA XVI.

Względna szybkość cedzenia przy użyciu różnych węgli.

Gatunek węgla	Warstwa węgla grubości		
	2,5 *mm*	0,7 *g/cm²*	1,4 *g/cm²*
Norit Standard . .	1,00	1,00	1,00
Norit Superior . .	0,91	0,98	0,94
Hiagenit norm. . .	0,77	0,81	0,78
Hiagenit specj. . .	0,71	0,75	0,70
Carbomel	0,59	0,70	0,63
Horodenka . . .	0,83	0,66	0,61
Carborafina . . .	0,57	0,53	0,52
Sumacarb	0,29	0,35	0,27

Tablica XV podaje bezpośrednie wyniki pomiarów, Tablica zaś XVI zestawia względne szybkości cedzenia (odwrotności czasu cedzenia) w stosunku do Noritu Standard, przyjętego za jednostkę. Jak widzimy szybkość cedzenia jest największa dla Noritów (Standard i Superior),

najmniejsza (i wybitnie niska) dla Sumacarbu. Porządek węgli dla szybkości cedzenia, oznaczonej według obydwóch metod, jest naogół ten sam (wyjątek Horodenka). Polskie węgle, przy użyciu jednakowych ilości węgla, zajęły miejsca pośrednie (lepsze niż Carborafina).

Szybkość cedzenia cieczy przez warstwę osadu, przy pozostałych jednakowych warunkach, zależy w wysokim stopniu od średnicy δ porowatych kanalików, wytworzonych między cząstkami (ziarenkami) osadu: szybkość cedzenia jest proporcjonalna do δ^2! Średnica kanalików zależy głównie od średnicy cząstek osadu: im drobniejszy jest osad, tem węższe są kanaliki między jego cząstkami. Oprócz stopnia rozdrobnienia średnica kanalików zależy od kształtu cząstek i od ich zdolności przylegania do siebie (ściśliwości). Ma też tu wpływ stopień równomierności cząstek: jeżeli osad (węgiel) zawiera nieco większą ilość nadmiernie rozdrobnionych cząstek (pyłu), to szybkość cedzenia zmniejsza się, gdyż wolne przestrzenie między grubszemi cząstkami zostają zapełnione najdrobniejszemi cząstkami. Bardzo powolne cedzenie przez Sumacarb należy zapewne przypisać tej ostatniej przyczynie.

W doświadczeniach naszych cedziliśmy roztwory zupełnie pozbawione mętów. W praktyce cedzimy roztwory mniej lub więcej mętne. Obecność mętów, których cząstki zapełniają przestrzenie między ziarenkami węgla, znacznie zmniejsza szybkość cedzenia (a także, nawiasem mówiąc, wpływa ujemnie na efekt odbarwienia). I w tym jednak przypadku węgle o największej szybkości cedzenia klarownego roztworu, dadzą największą szybkość cedzenia, a nawet zalety ich pod tym względem uwypuklą się prawdopodobnie jeszcze bardziej.

9. Ocena względnej wartości zbadanych węgli. W rozdziałach poprzednich podaliśmy zbadane przez nas główne cechy (chemiczne, fizyczne, fizykochemiczne, technologiczne) poszczególnych węgli, a mianowicie: zawartość wilgoci i popiołu — ogólnego i rozpuszczalnego w wodzie, wpływ węgli na zmianę zawartości popiołu rozpuszczalnego w odbarwianym roztworze; *pH* wodnych wyciągów węgli i wpływ węgli na zmianę *pH* odbarwianego roztworu; pozorny ciężar właściwy węgli i szybkość ich sedymentacji w wodzie; efekty odbarwienia przy użyciu różnych węgli; wzrost napięcia powierzchniowego odbarwianych roztworów; szybkość odbarwiania i, wreszcie, szybkość cedzenia przez węgle.

Spróbujemy teraz ocenić względną wartość poszczególnych węgli dla przemysłu cukrowniczego. Musimy się jednak zastrzec, że opinja, którą tu wypowiemy, nie może być uważana za ostateczną, aczkolwiek w dużej mierze do niej się będzie zbliżała. Do oceny ostatecznej brakuje w badaniach naszych oznaczenia pewnych ważnych cech węgla, których znajomość może być potrzebna do oceny przydatności węgli do poszczególnych celów cukrowniczych; za szczególniej godne zbadania uważamy: oznaczenie „pojemności" węgli, t. j. ostatecznej ilości ciał barwnych, jaką dany węgiel może pochłonąć przed dojściem do stanu „nasycenia" (wyczerpania); oznaczenie zdolności odbarwiającej dla poszczególnych rodzajów produktów cukrowniczych i rafinerskich; zbadanie wpływu na efekt i szybkość odbarwiania różnych czynników, jako to: pierwotnego zabarwienia, stężenia roztworu, spółczynnika czystości, *pH*, temperatury, obecności zawiesin i mętów etc.; zbadanie wartości węgli przy różnych sposobach ich użycia i zdolności węgli do regeneracji.

Do ostatecznej oceny węgla potrzebne są, wreszcie, prawidłowo wykonane doświadczenia fabryczne, albo — co lepiej — t. zw. „półfabrycz-

ne“, na specjalnie dostosowanej do celów badawczych aparaturze doświadczalnej.

Wszystkie te badania leżą w sferze naszych zamierzeń i w najbliższych latach, o ile Bóg pozwoli, będą wykonane.

Wykonane dotychczas badania prowadzą do wniosku, iż zbadane węgle, według ich najważniejszych dla przemysłu cukrowniczego cech, podzielić można na trzy, dość wyraźnie odgraniczone grupy:

Grupa I — węgle o największej zdolności adsorpcyjnej, t. j. dające największy efekt odbarwienia i największy wzrost napięcia powierzchniowego, a także największą szybkość odbarwiania.

Do tej grupy należą: Sumacarb i Carborafina.

Węgle te posiadają jednak, z drugiej strony, tę cechę do pewnego stopnia ujemną, że szybkość cedzenia roztworów jest dla nich najmniejsza. Szczególniej grzeszy pod tym względem Sumacarb z powodu, najwidoczniej, zbyt subtelnego rozdrobnienia (które uwidoczniło się też w niezwykle powolnej sedymentacji i niskim ciężarze właściwym). Węgiel taki, przy użyciu w fabryce, wymagałby dużej powierzchni cedzenia i przechodziłby przez zwykłe tkaniny.

Grupa II obejmuje węgle o nieco niższej, niż poprzednia, zdolności adsorpcyjnej i szybkości odbarwiania.

Należą do niej: Carbomel, Horodenka i Hiagenit specjalny.

Węgle te posiadają lepszą (zupełnie dostateczną do celów praktycznych) szybkość cedzenia.

Węgle I grupy, a w mniejszym stopniu także węgle II grupy posiadają też wybitną zdolność do chłonięcia z roztworu katjonów (zasad, głównie CaO). Wyjątek stanowi tu Horodenka; myślimy jednak, że przypisać to należy tylko temu, że nadesłana próbka węgla zawierała zbyt dużą ilość popiołu rozpuszczalnego, z powodu niedostatecznego przemycia węgla. Wada ta, jak sądzimy, może być poprawiona. Również łatwa jest do poprawienia druga wada nadesłanej próbki tego węgla — jego kwaśny odczyn. Zdaje się nam też, że węgiel Horodenka był zbyt silnie rozdrobniony (powolność sedymentacji, b. niski ciężar właściwy).

Grupę III tworzą węgle o najniższych: zdolności adsorpcyjnej (odbarwiającej) i szybkości odbarwiania.

Należą do niej: Norit Superior, Hiagenit normalny i Norit Standard.

Węgle te cechuje zato największa szybkość cedzenia, co szczególniej pożyteczne być może przy cedzeniu mocno mętnych roztworów. Zdolności do adsorbowania katjonów (CaO) węgle tej grupy nie posiadają lub posiadają ją w stopniu bardzo słabym.

O ile nam wiadomo, węgle: Sumacarb, Carborafina, Carbomel i Horodenka produkowane są na drodze t. zw. „chemicznej“; Hiagenity zaś i Nority na drodze t. zw. „fizycznej“. Z naszych badań wynikałoby, iż węgle, otrzymane na drodze „chemicznej“ posiadają większą zdolność adsorpcyjną, ale mniejszą szybkość cedzenia, węgle zaś, otrzymane na drodze „fizycznej“ — odwrotnie — mniejszą zdolność adsorpcyjną obok dużej szybkości cedzenia.

O b y d w a p o l s k i e w ę g l e, C a r b o m e l i H o r o d e n k a, jak w i d z i m y, n a l e ż ą d o p o ś r e d n i e j g r u p y II i m o g ą b y ć ś m i a ł o u z n a n e z a z u p e ł n i e d o b r e w ę g l e, p r z y d a t n e c a ł k o w i c i e d o z a s t o s o w a n i a w p r z e m y ś l e c u k r o w n i c z y m.

O zastosowaniu praktycznem tego czy innego węgla, obok jego wartości technicznej, decyduje jego cena sprzedażna.

Przy porównaniu cen różnych węgli należy przedewszystkiem przyjąć pod uwagę ich względną zdolność odbarwiającą, t. j. ilości węgli, potrzebne do osiągnięcia jednakowego efektu odbarwienia. Np., według naszych badań, Carborafina mogłaby, z tego punktu widzenia, być droższa około 2,5 razy od Noritu Standard. Jednakże inne cechy węgli, a szczególniej szybkość cedzenia, zachowanie się przy cedzeniu mętnych roztworów i zdolność do regeneracji — mogą wpłynąć na przesunięcie ceny w jedną lub drugą stronę.

STRESZCZENIE.

Zbadane zostały (w 1931 r.) następujące węgle aktywowane: Norit Standard i Norit Superior, Carborafina, Hiagenit normalny i Hiagenit specjalny, Sumacarb (angielski węgiel) oraz dwa polskie węgle: Carbomel i Horodenka. W celu oceny ich względnej wartości dla przemysłu cukrowniczego, a także w celu rozszerzenia zakresu naszych wiadomości o własnościach węgli aktywowanych, oznaczone zostały pewne ich cechy: chemiczne, fizyczne, fizyko-chemiczne i technologiczne.

Tablica II podaje zawartość *wilgoci* w węglach (od 5,80% do 23,05%). Tablica III — zawartość *popiołu ogólnego* (1,22 — 14,07%) i *rozpuszczalnego w wodzie* (0,34 — 3,51%) na 100 cz. subst. suchej. W tejże tablicy III podana jest, w przeliczeniu na s. s. węgla, ilość *substancyj mineralnych, wyciągalnych z węgli wodą* (0,28 — 2,01%). Tablica IV i wykres Rys. 9 podają *zmianę* (przyrost lub ubytek) *popiołu rozpuszczalnego w roztworze*, odbarwianym różnemi ilościami (0,1 — 1,5%) poszczególnych węgli. Pewna grupa węgli (typu Carborafiny) posiada znaczną zdolność do adsorbowania z roztworu składników mineralnych (katjonów), inna (typu Noritu) zdolność tę posiada w bardzo słabym stopniu.

Tablica V podaje *pH wodnych wyciągów* węgli (4,1 — 9,4). Tablica VI i wykres Rys. 10 podają *zmianę pH roztworów*, odbarwianych różnemi ilościami poszczególnych węgli. Pewne węgle (typu Carborafiny), użyte w większej ilości, silnie obniżają *pH*, inne (typu Noritu) — prawie nie zmieniają *pH*; odgrywa tu poważną rolę względna dla różnych węgli zdolność do pochłaniania katjonów (zasad, np. *CaO*).

Pozorne ciężary właściwe proszków węgli oznaczono trzema metodami: ważenia wymierzonej jednakowej objętości węgla zaraz po nasypaniu (metoda C. L. C.); mierzenia objętości węgla, odpowiadającej (po dłuższem ustaniu się) jednakowej odważce węgla (metoda Żert'a) i mierzenia wysokości warstwy węgla, otrzymanej w lejku Büchner'a po odcedzeniu mieszaniny węgla z wodą („mokra" metoda). Ciężary właściwe przeliczone są na substancję suchą węgla (Tablica VII). Ciężary właściwe (metodą Żert'a) wahają sie od 0,179 do 0,278; kolejność węgli według wzrastających ciężarów właściwych jest taka sama, jak według wzrastających względnych szybkości sedymentacji.

Szybkość sedymentacji mierzono, oznaczając po upływie czasu *t* wysokość sklarowanej warstwy zawiesiny węgla w wodzie (7,5 *g* węgla w 300 cm^3 wody). Wyniki podane są w Tablicy VIII i na wykresie Rys. 11. Oznaczając (z wykresu) czasy, potrzebne dla poszczególnych węgli, do osiągnięcia jednakowej wysokości sklarowanej warstwy (120 *mm*), ozna-

czono względną szybkość osiadania węgli (Tablica IX). Na zasadzie tych pomiarów, korzystając ze wzoru Stokes'a, obliczono średnicę cząstek węgli (24 — 60 μ). Pomiary pozornych ciężarów właściwych i szybkości sedymentacji, w zestawieniu z podaną dalej zdolnością adsorpcyjną węgli, pozwalają wnioskować, iż węgle lżejsze i wolniej osiadające posiadają naogół większą zdolność adsorpcyjną.

Dla oceny *zdolności adsorpcyjnej* węgli wykonano trzy rodzaje oznaczeń: 1) efektów odbarwienia roztworu produktu cukrowniczego przy użyciu różnych ilości węgla; 2) podwyższenia napięcia powierzchniowego odbarwionych węglem roztworów i 3) szybkości odbarwiania. Do oznaczeń tych stosowano 50%-owe roztwory żółtej mączki, o zabarwieniu ok. 17^0 St/100^0 Bx (analiza mączki podana jest w Tablicy X).

W Tablicy XI i na wykresie Rys. 12 podane są *efekty odbarwienia*, osiągnięte przy użyciu różnych ilości (0,1%; 0,2%; 0,3%; 0,5%; 1,0%; 1,5% węgli na subst. suchą mączki) poszczególnych węgli; czas odbarwiania 45 min., temperatura 80^0. Tablica XII podaje względną wartość odbarwiającą poszczególnych węgli.

Dla odbarwionych roztworów oznaczono *napięcia powierzchniowe* (Tablica XIII i wykres Rys. 13). Względna wartość adsorpcyjna węgli według wzrostu napięcia powierzchniowego jest, naogół, taka sama, co według efektów odbarwienia.

Jako miarę *szybkości odbarwiania* przyjęto procentowy stosunek odbarwienia po upływie *t* min. do odbarwienia po 60 min. (Tablica XIV i wykres Rys. 15); po upływie 10 min. odbarwienie wynosi 50—80% ostatecznego odbarwienia.

Szybkość cedzenia roztworu przez poszczególne węgle oznaczono dwojako: a) przez warstwę jednakowej dla wszystkich węgli grubości i b) przy użyciu jednakowej ilości węgli. Tablica XVI podaje względne szybkości cedzenia.

Na zasadzie wykonanych oznaczeń podzielić można zbadane węgle na trzy grupy:

I) węgle o największej zdolności adsorpcyjnej, t. j. dające największy efekt odbarwienia i największy wzrost napięcia powierzchniowego oraz największą szybkość odbarwienia (Sumacarb i Carborafina). Szybkość cedzenia jest dla tych węgli najmniejsza.

II) węgle o nieco niższej zdolności adsorpcyjnej (Carbomel, Horodenka, Hiagenit specjalny). Szybkość cedzenia dla tych węgli jest większa. Węgle I i II grupy posiadają znaczną zdolność do chłonięcia z roztworów katjonów (*CaO*).

III) węgle o najniższej zdolności adsorpcyjnej (Norit Superior i Standard, Hiagenit normalny). Węgle te dają największą szybkość cedzenia; zdolność do chłonięcia katjonów posiadają słabą.

Na zasadzie naszych badań nasuwa się też wniosek, że węgle, otrzymane na drodze ,,chemicznej" (np. Carborafina), posiadają większą zdolność adsorpcyjną, lecz dają mniejszą szybkość cedzenia; węgle zaś, otrzymane na drodze ,,fizycznej" (np. Nority) — odwrotnie: mniejszą zdolność adsorpcyjną lecz większą szybkość cedzenia.

K. SMOLEŃSKI Professeur et W. ŻERO Ingénieur.

Evaluation comparative de quelques qualités de charbons activés.

Résumé.

En 1931 on étudia les qualités suivantes des charbons activés: le Norit-Standard, le Norit-Superior, la Carboraffine, le Hiagenit normal le Hiagenit spécial, le Sumacarb (charbon anglais) et deux charbons polonais: le Carbomel et Horodenka. Dans le but d'une estimation plus précise de la valeur relative des charbons activés au point de vue de l'industrie sucrière et aussi pour approfondir les connaissances sur ces charbons, on étudia certaines propriétés chimiques, physiques, physico-chimiques et technologiques des charbons.

La Table II donne les valeurs de l'humidité (de 5,80 à 23,05%). La Table III — la teneur en cendres totales (1,22 — 14,07%) et solubles dans l'eau (0,34 — 3,51%) et la quantité de substances minérales, qui peuvent être extraites des charbons par l'eau (0,28 — 2,01%); toutes les valeurs de la Table III sont calculées sur 100 gr de matière sèche des charbons. La Table IV et le graphique Fig. 9 indiquent les changements (l'augmentation ou la diminution) de la teneur en cendres solubles d'une solution, traitée avec différentes quantités de charbon (0,1 — 1,5% de charbon). Un groupe de charbons (du type de la Carboraffine) accuse un pouvoir très marqué d'adsorber les ingrédients minéraux (les cations); un autre groupe (type du Norit) révèle ce pouvoir à un degré très faible.

Les valeurs du pH des extraits aqueux des charbons(pH 4,1 — 9,4) sont dressées dans la Table V. La Table VI et le graphique Fig. 10 indiquent les changements du pH des solutions traitées avec différentes quantités de charbon. Certains charbons (du type de la Carboraffine), employés en plus grande quantité, réduisent le pH considérablement, d'autres (type du Norit) n'ont presque aucune influence sur le pH des solutions; le pouvoir relatif des différents charbons d'adsorber les cations (les bases, par ex. CaO) entre ici en jeu.

Les poids spécifiques apparents des poudres de charbon furent déterminés par trois différentes méthodes: 1) détermination du poids d'un volume donné et toujours le même — immédiatement après avoir rempli le récipient avec le charbon (méthode du Laboratoire Central), 2) mesure du volume occupé par un poids donné et toujours le même après une durée plus longue de repos (méthode Żert) et 3) détermination de la hauteur de la couche de charbon obtenue dans un entonnoir Buchner par la filtration d'une suspension aqueuse du charbon (méthode à l'eau). Les poids spécifiques sont rapportés aux matières séches des charbons (Table VII). Les poids spécifiques (méthode Żert) varient entre 0,179 et 0,278. L'ordre de la succession des charbons, classifiés selons leurs poids spécifiques grandissants,est le même, que l'ordre des charbons, selon les vitesses grandissantes de la sédimentation.

Les vitesses de la sédimentation furent déterminées en mesurant dans un temps „t" la hauteur de la couche supérieure clarifiée d'une suspension de charbon dans l'eau (7,5 gr de charbon dans 300 cm³ d'eau). Les résultats sont contenus dans la Table VIII et dans le graphique Fig. 11. Le même graphique fut employé pour déterminer les temps pendant lesquels les différents charbons atteignent les mêmes hauteurs des couches clarifiées (120 mm), c'est à dire pour déterminer les vitesses relatives de la sédimentation des charbons (Table IX). Les résultats précédents et la formule de Stokes servirent de base pour le calcul du diamètre des particules de charbon (24 — 60 μ).

Les valeurs des poids spécifiques apparents et des vitesses de la sédimentation comparèes aux pouvoirs adsorbants des charbons, prouvent que les charbons plus légers et ayant une durée plus longue de sédimentation accusent en général un pouvoir adsorbant plus élevé.

Afin d'évaluer le pouvoir adsorbant des charbons, on étudia les trois effets suivants: 1) le degré de la décolaration d'une solution sucrée par différentes quantités de charbon, 2) l'augmentation de la tension superficielle des solutions, traitées avec le charbon, 3) la vitesse de la décoloration. On employa pour ces essais des solutions 50° Brix d'un sucre brut, ayant une coloration de 17° Stammer sur 100 Bx (l'analyse du sucre est reproduite dans la X-ième Table).

Les valeurs des effets décolorants sont contenues dans la Table XI et dans le graphique Fig. 12. Pour ces déterminations on employa 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 et 1,5 gr des différents charbons pour 100 gr de matières sèches du sucre. Le temps du traitement était 45 minutes, la température — 80°. La Table XII contient les chiffres des valeurs décolorantes relatives des charbons étudiés.

On détermina les tensions superficielles des solutions traitées avec les différents charbons (Table XIII et graphique Fig. 13). Les pouvoirs adsorbants relatifs des charbons, rangés d'après l'augmentation de la tension superficielle, sont en général du même ordre de succession que les pouvoirs décolorants.

Comme mesure de la vitesse de la décoloration on accepta le rapport de l'effet décolorant après la durée de „t" minutes à l'effet décolorant après la durée de 60 minutes (Table XIV et graphique Fig. 15); ce rapport est exprimé en pour-cent. Après la durée de 10 minutes l'effet décolorant est 50 — 80% de l'effet décolorant final.

La vitesse de la filtration d'une solution sur les différents charbons fut déterminée par deux voies différentes: 1) en employant une couche de charbon de la même épaisseur pour tous les charbons et 2) en employant les mêmes quantités de charbon. La Table XVI contient les vitesses relatives de la filtration.

Les résultats de toutes ces déterminations permettent de classer les charbons étudiés en trois catégories distinctes.

I. Les charbons dont le pouvoir adsorbant est le plus fort, c'est à dire les charbons, qui accusent l'effet décolorant le plus considérable, la plus grande augmentation de la tension superficielle et la plus grande vitesse de la décoloration (le Sumacarb et la Carboraffine). La vitesse de la filtration est minimum pour cette catégorie de charbons.

II. Les charbons ayant un pouvoir adsorbant moins fort (le Carbomel, Horodenka, le Hiagenit spécial). Ces charbons donnent une plus grande vitesse de la filtration. — Les charbons des groupes I et II adsorbent facilement les cations (CaO).

III. Les charbons dont le pouvoir adsorbant est le plus faible (le Norit Superior, le Norit Standard et le Hiagenit normal). Ces charbons font preuve de la plus grande vitesse de la filtration; leur pouvoir d'adsorber les cations est peu marqué.

La conclusion générale, qui peut être déduite des présentes études, est la suivante: les charbons fabriqués par le procédé „chimique" (par exemple la Carboraffine) ont un pouvoir adsorbant plus fort, mais donnent une filtration plus lente; les charbons obtenus par le procédé „physique" (par ex. le Norit) ont au contraire un pouvoir adsorbant plus faible, mais accusent une filtration plus rapide.

Politechnika Warszawska
Zakład Technologji Węglowodanów.

Styczeń 1933 r.

V.

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Spółczynnik czystości a zawartość popiołu w sokach i produktach cukrowniczych*)

(ze szczególnem uwzględnieniem soków surowych).

CZĘŚĆ I.

Rozważania ogólne.

W tej części pracy pewne fakty, dostatecznie znane chemikom cukrowniczym, poddane będą uporządkowaniu i ściślejszemu rozważeniu. Stała kontrola fabrykacji w cukrowniach zajmuje się głównie oznaczaniem trzech wielkości: zawartości cukru, zawartości substancji suchej i spółczynnika czystości.

1) Oznaczanie *zawartości cukru* (metodą polaryzacji) potrzebne jest głównie do ciągłej kontroli strat cukru w odpadkach fabrykacji i do perjodycznego układania bilansu cukru, które wymaga oznaczenia ilości: przerobionych buraków, wyprodukowanego cukru białego i otrzymanych odpadków oraz zawartości cukru: w przerobionych burakach (w krajance) i w odpadkach.

2) Oznaczanie *substancji suchej* w sokach i produktach (wykonywane zwykle metodą areometryczną), samo w sobie wzięte, ma na celu kontrolowanie prawidłowości roboty na pewnych stacjach, jako to: na stacji otrzymywania soku surowego, na stacji stężania soku rzadkiego, gotowania cukrzyc, przygotowania klarówek; głównie zaś służy do obliczania spółczynników czystości.

3) *Spółczynik czystości* oznaczamy — a właściwie obliczamy z zawartości cukru i substancji suchej — w celu poznania jakości otrzymanego soku czy produktu. Według oznaczonej w ten sposób jakości sądzimy o wartości przerobowej buraków i otrzymanych z nich soków, surowych i oczyszczonych, oraz o prawidłowości roboty pewnych stacyj, np. stacji oczyszczania soków, stacji przerobu produktów (produktowni) i inn.

1. O spółczynniku czystości.

Spółczynnikiem czystości, jak wiadomo, nazywamy procentową zawartość cukru w substancji suchej:

$$Q = \frac{100\,Ck}{Bx} = \frac{100\,Ck}{Ck + Nc} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (1)$$

*) Gaz. Cukr., **73**, 1933 r., str. 324, 352.

Do wielu rozważań i obliczeń technologicznych bardziej odpowiedniem, jak sądzę, byłoby obliczanie *spółczynnika nieczystości* Q_n, t. j. ilości niecukrów w substancji suchej:

$$Q_n = \frac{100\,Nc}{Bx} = \frac{100\,Nc}{Ck + Nc} = 100 - Q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Spółczynnik ten równa się: 100 mniej spółczynnik czystości.

Spółczynnik nieczystości dosadniej, a bezpośrednio, charakteryzowałby wartość danego produktu. Jeżeli np. weźmiemy dwie cukrzyce: jedną o $Q = 95$, drugą — 85, to ich spółczynniki nieczystości Q_n wyniosą: 5 i 15, skąd odrazu widzimy, że strata cukru (w melasie), liczona na 100 *Bx*, będzie dla drugiej cukrzycy trzykrotnie większa, aniżeli dla pierwszej.

Jeszcze bardziej odpowiednim do podobnych obliczeń byłby spółczynnik:

$$\alpha = \frac{Nc}{Ck}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

wyrażający: ilość niecukrów przypadającą na jedną część cukru.

Spółczynnik ten, któryby możnaby było nazwać *spółczynnikiem niecukrów*. wyrażony być może, oczywiście, jako funkcja od Q lub od Q_n:

$$\alpha = \frac{100 - Q}{Q} = \frac{Q_n}{Q} = \frac{Q_n}{100 - Q_n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Dla wyżej wymienionych cukrzyc spółczynnik α wyniósłby: dla pierwszej ($Q = 95$) — 0,0526, dla drugiej ($Q = 85$) — 0,1765.

Oznaczenie wartości spółczynnika Q (albo też: Q_n lub α) pozwala teoretycznie obliczyć *wydajność* (R e n d e m e n t) *cukru białego* z danego produktu. Dla produktu o zawartości cukru — *Ck* i spółczynniku czystości Q wydajność *w* wyniesie:

$$w = Ck - Nc\,.\,K = Ck\left(1 - \frac{Nc}{Ck}\,.\,K\right) = Ck\,(1 - \alpha K) =$$

$$= Ck\left(1 - \frac{100 - Q}{Q}\,.\,K\right) = Ck\left(1 - \frac{Q_n}{100 - Q_n}\,.\,K\right) \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

We wzorze tym *K* wyraża „spółczynnik melasotwórczy“, czyli ilość cukru, która zostaje powstrzymana od krystalizacji (w melasie) przez jedną część niecukrów. Spółczynnik *K* wynosi: dla melasu o czystości 60 — 1,500, o czystości 62 — 1,632.

Jeżeli $\alpha = \frac{1}{K}$, to wydajność cukru z produktu równa się zeru: produkt jest melasem.

W tablicy I podajemy: wartość spółczynników α dla produktów o spółczynnikach czystości $Q =$ od 100 do 62, oraz wartości czynnika: $(1 - \alpha K)$ dla tych produktów. Spółczynnik *K* przyjęliśmy jako równy: 1,632, co odpowiada spółczynnikowi czystości melasu 62.

Posiadając: zawartość cukru w buraku *c*, spółczynnik czystości soku oczyszczonego q_1 i wielkość strat, poniesionych przy fabrykacji (oprócz straty w melasie) — s_1, — obliczamy w podobny sposób *wydajność cukru białego z buraków*, jako:

$$w_b = (c - s_1)(1 - \alpha_1 K) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

We wzorze tym: $\alpha_1 = \frac{100 - q_1}{q_1}$.

TABLICA I.

Wartości spółczynników: α i $(1-\alpha K)$.

Q	α	$1-\alpha K$	Q	α	$1-\alpha K$	Q	α	$1-\alpha K$
100	0	1	87.0	0.1494	0.756	74.0	0.3514	0.427
99.0	0.0101	0.984	86.0	0.1627	0.734	73.0	0.3699	0.396
98.0	0.0204	0.967	85.0	0.1764	0.712	72.0	0.3889	0.365
97.0	0.0309	0.950	84.0	0.1904	0.689	71.0	0.4085	0.333
96.0	0.0417	0.932	83.0	0.2048	0.666	70.0	0.4286	0.301
95.0	0.0526	0.914	82.0	0.2195	0.642	69.0	0.4493	0.267
94.0	0.0638	0.896	81.0	0.2345	0.617	68.0	0.4706	0.232
93.0	0.0753	0.877	80.0	0.2500	0.592	67.0	0.4925	0.196
92.0	0.0870	0.858	79.0	0.2658	0.566	66.0	0.5152	0.159
91.0	0.0989	0.839	78.0	0.2820	0.540	65.0	0.5385	0.121
90.0	0.1111	0.819	77.0	0.2987	0.513	64.0	0.5625	0.082
89.0	0.1235	0.798	76.0	0.3158	0.485	63.0	0.5873	0.042
88.0	0.1363	0.778	75.0	0.3333	0.456	62.0	0.6129	0

Możemy się też pokusić o obliczenie wydajności cukru białego, z buraków, posiadając spółczynnik czystości tylko *soku surowego* (dyfuzyjnego) q_d. W tym jednak przypadku musimy przyjąć, np. na zasadzie wieloletnich doświadczeń, pewną wartość dla t. zw. „*efektu oczyszczania*" (E). Efektem oczyszczania nazywamy: ilość niecukrów, usuniętą na stacji oczyszczania soków, wyrażoną w procentach pierwotnej ich zawartości w soku dyfuzyjnym.

Jeżeli oznaczymy: przez q_d — spółczynnik czystości soku dyfuzyjnego, któremu odpowiada $\alpha_d = \frac{100 - q_d}{q_d}$, a przez q_s — spółczynnik czystości soku oczyszczonego, któremu odpowiada $\alpha_s = \frac{100 - q_s}{q_s}$, to pamiętając, że spółczynniki α oznaczają ilość niecukrów, przypadającą na jedną część cukru, znajdujemy, że:

$$E = \frac{100\,(\alpha_d - \alpha_s)}{\alpha_d} = \frac{10000\,(q_s - q_d)}{(100 - q_d)\,q_s} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

Np. jeżeli spółczynnik czystości soku dyfuzyjnego $q_d = 90$ ($\alpha_d = 0{,}1111$), a soku oczyszczonego: $q_s = 94$ ($\alpha = 0{,}0638$), to $E = 42{,}45\%$.

Efekty oczyszczania współczesnych soków dyfuzyjnych wynoszą zwykle około 40 — 45%. Do przybliżonych obliczeń można przyjąć np. $E = 40\%$.

Ze wzoru (7) mamy też:

$$\alpha_s = \frac{\alpha_d\,(100 - E)}{100} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

Wydajność cukru białego z buraków o zawartości cukru c, przy spółczynniku czystości soku dyfuzyjnego q_d (któremu odpowiada $\alpha_d = \frac{100 - q_d}{q_d}$) oraz przy stracie cukru (oprócz straty w melasie) s_1 wyrazi się wzorem:

$$W = (c - s_1)\;(1 - \alpha_s K) = (c - s_1)\left[1 - \frac{\alpha_d\,(100 - E)\,.\,K}{100}\right] \quad . \; . \; . \; . \quad (9)$$

Jeżeli np. mamy:

zawartość cukru w buraku: . . . . $c = 18{,}5\%$,
straty cukru (oprócz melasu): . . . $s_1 = 1{,}0\%$,
spółczynnik czystości soku dyfuzyjnego, $q_d = 90$,
któremu odpowiada spółczynnik . . . $a_d = 0{,}1111$,
i przyjmiemy: efekt oczyszczania: . . . . . . $E = 40\%$,
i spółczynnik melasotwórczy: . . . . $K = 1{,}5$,

to obliczona teoretycznie wydajność cukru białego z buraków wyniesie:

$$W = (18{,}5 - 1{,}0)\left[1 - \frac{0{,}1111\,(100 - 40)\,.\,1{,}5}{100}\right] = 15{,}75.$$

Oznaczanie spółczynników czystości większości soków i produktów cukrowniczych posiada, niewątpliwie, pierwszorzędną wagę dla chemicznej i technicznej kontroli fabrykacji cukru[1]).

Nie szkodzi wobec tego rozważyć sprawę istotnej wartości oznaczanych w zwykły sposób spółczynników czystości.

Uprzytomnić sobie przedewszystkiem trzeba, że nawet zupełnie prawidłowo oznaczone spółczynniki czystości dają nam tylko pojęcie o globalnej ilości niecukrów w stosunku do substancji suchej lub w stosunku do cukru, nic nam natomiast nie mówią o zawartości poszczególnych rodzajów niecukrów lub ich grup. A przecież różne rodzaje niecukrów, zawarte w tej samej ilości, inny lub różny okazują wpływ na cukrownicze procesy technologiczne. Każdy z nas rozumie, że sok dyfuzyjny o $Q = 91$ a roztwór cukrzycy o tym samym spółczynniku czystości 91, — to dwa wybitnie różne produkty. Z pomiędzy niecukrów soku dyfuzyjnego zupełnie inną rolę odgrywają ciała białkowe, łatwo ulegające koagulacji i usunięciu na defekacji, inną zaś aminokwasy, nieulegające strąceniu wapnem; inną — sole kwasu szczawionego lub fosforowego, których sole wapniowe są prawie zupełnie nierozpuszczalne w soku o odczynie alkalicznym, inne zaś sole kwasu octowego czy mlekowego, których sole wapniowe znakomicie rozpuszczają się w wodzie.

Ażeby rozszerzyć naszą wiedzę o jakości soków i produktów, o ich istotnej wartości technicznej, uzupełniamy oznaczenia spółczynników czystości oznaczaniem pewnych przynajmniej charakterystycznych rodzajów niecukrów, np. oznaczaniem: alkaliczności lub pH, zabarwienia, zawartości cukru przemienionego, popiołu, azotu.

Cechą ujemną wykonywanych przez nas oznaczeń spółczynnika czystości jest względnie znaczny *błąd oznaczenia*. Nie przesadzimy, jeżeli stwierdzimy, że pojedyńcze oznaczenia spółczynnika czystości, wykonywane nawet dość starannie, w pracowniach fabrycznych dają błąd, który dochodzi do ± 1,0 w wielkości spółczynnika. Dopiero

[1]) Żałować wypada, że wśród bardzo znacznej liczby oznaczeń spółczynników czystości wszystkich prawie soków i produktów w dziennikach laboratoryjnych większości cukrowni naszych nie znajdujemy wypełnionej rubryki dla spółczynika czystości żółtych mączek i klarówek. Pamiętać przecież należy: 1) że cukrzyca I, dająca biały cukier, w przeważnej części naszych cukrowni gotowana jest: w $^2/_3$ z oczyszczonego soku buraczanego, a w $^1/_3$ — z żółtych mączek (w postaci klarówek), 2) że żółte mączki ostatniego rzutu, a przez to i klarówki, posiadają w różnych cukrowniach b. różną czystość (np. 87—97). Kto chce mieć ładny biały cukier, musi otoczyć dużem staraniem sprawę otrzymywania dobrych żółtych mączek i dobrych klarówek.

wielkość przeciętna ze znacznej liczby oznaczeń, np. w sprawozdaniu 10-dniowem lub za całą kampanję, daje wartości, których błąd nie przekracza zapewne $\pm 0,3 - 0,5$. Wydawaćby się mogło, że nawet błąd $\pm 1,0$ we spółczynniku czystości, wynoszącym np. ok. 90, nie jest jeszcze tak znaczny, stanowi bowiem ok. 1% błędu względnego. Jeżeli jednak uprzytomnimy sobie, że dla oceny technicznej wartości soku w istocie rzeczy chodzi nam nie o spółczynniki czystości lecz o spółczynniki nieczystości, t. j. o procentową zawartość niecukrów w substancji suchej, to dojdziemy do wniosku, że błąd o $\pm 1,0$ w spółczynniku czystości daje duży błąd względny w zawartości niecukrów, wynosząc np. dla $Q = 95$ czyli $Qn = 5$ już 20% błędu względnego.

Podobnie jak przy wszelkich pomiarach fizycznych czy chemicznych, mamy przy oznaczaniu spółczynnika czystości kilka rodzajów błędów: *błędy metodologiczne* oraz *wykonawcze—systematyczne i przypadkowe*.

Błąd metodologiczny wynika z zastosowania do oznaczania spółczynnika czystości pewnych powszechnie przyjętych metod, o których zgóry powiedzieć można, że nie mogą one dać rzeczywistego spółczynnika czystości. Do obliczenia spółczynnika czystości wykonywamy dwa oznaczenia: zawartości substancji suchej i zawartości cukru, z których każde posiada swój błąd metodologiczuy. Zawartość substancji suchej w pracowniach fabrycznych b. rzadko oznaczamy dokładną metodą suszenia, w codziennych zaś badaniach stosujemy powszechnie metodę opartą na oznaczeniu ciężaru właściwego roztworu, zwykle zapomocą areometru. Metoda ta daje dokładne rezultaty tylko dla roztworów czystej sacharozy; w zastosowaniu do soków i produktów cukrowniczych, których substancja sucha oprócz sacharozy zawiera mniejszą lub większą ilość niecukrów, metoda ta daje wyniki różne od rzeczywistej zawartości substancji suchej. Błąd jest naogół tem większy, im większa jest względna zawartość niecukrów, t. j. im niższy jest spółczynnik czystości. Wynik oznaczenia substancji suchej metodą areometryczną zależy też od stężenia substancji suchej w badanym roztworze. Inną zawartość substancji suchej, inny *Bx* znajdziemy dla melasu, oznaczając *bx* w roztworze t. zw. 1 : 1 (t. j. jednej wagowej części melasu na 1 część wody), inny zaś, — stosując roztwór 26 *g.*/100 cm^3.

Stosowana w niektórych cukrowniach metoda refraktometryczna, posiadająca pewne swoje zalety, daje podobne błędy metodologiczne, jak metoda areometryczna.

Zawartość cukru oznaczamy metodą polarymetryczną. Mamy tu do czynienia również z pewnym błędem metodologicznym z powodu obecności polaryzujących niecukrów.

Wskazane błędy metodologiczne możnaby pogodzić z wymaganiami praktyki, gdyby błędy te były zawsze jednakowe, choćby dla tych samych grup produktów, badanych ściśle tym samym sposobem. Niestety, skład niecukrów, ilościowe ustosunkowanie się poszczególnych grup niecukrów, zmienia się zarówno w czasie (z roku na rok lub nawet z tygodnia na tydzień), jako też w przestrzeni (przy przejściu od jednej cukrowni do drugiej).

Oprócz wskazanych błędów metodologicznych, przy samem wykonaniu oznaczenia popełniamy błędy dwóch rodzajów: *systematyczne*, dające pewne stałe odchylenia (np. przez stałe stosowanie źle zeskalowanego areometru, kolbki miernej lub polarymetru) oraz *przypadkowe*, wynikające z nieuwagi lub nieumiejętności; te ostatnie błędy posiadać mogą różny znak i różną wielkość.

W rezultacie ostatecznym zamiast rzeczywistego spółczynnika:

$$Q = \frac{100\,Ck}{Bx}$$

Znajdujemy błędnie:

$$Q' = Q \pm q = \frac{100\,(Ck \pm ck)}{Bx \pm bx}.$$

Błąd względny:

$$q_w = \pm \frac{100q}{Q} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

jest szczególnie duży wtedy, kiedy błąd w oznaczeniu *Ck* posiada znak odwrotny w porównaniu z błędem w oznaczeniu *Bx*.

Np. sok rzadki przy $Bx = 16{,}0$ i $Ck = 15{,}2$ daje $Q = 95{,}0$,
a przy $Bx = 16{,}1$ i $Ck = 15{,}1$ daje $Q = 93{,}8$,.

2. Współzależność spółczynnika czystości i zawartości popiołu.

Grupą niecukrów, której ilościowe oznaczanie posiada doniosłe znaczenie dla charakterystyki soków i produktów cukrowniczych, jest t. zw. „popiół". *W oczyszczonych sokach i w produktach cukrowniczych*, obok nieznacznej ilości wolnych zasad (lub raczej związków ich z cukrem), znajduje się zawsze pewna ilość soli, których katjonami są prawie wyłącznie mocne zasady (głównie $K^{\cdot}$, w znacznie mniejszej ilości $Na^{\cdot}$, w nieznacznej $Ca^{\cdot\cdot}$), anjonami zaś — głównie resztki kwasów organicznych w małej zaś części — resztki kwasów nieorganicznych (Cl', SO_4'', CO_3'', NO_3', PO_4'''). Przez spalanie („spopielanie") suchej substancji produktu wolne zasady i katjony soli kwasów organicznych pozostawiają węglany odpowiednich katjonów (K_2CO_3, Na_2CO_3, $CaCO_3$). W celu ułatwienia i przyśpieszenia spalania dodaje się do spopielanego produktu niewielką ilość stężonego H_2SO_4, przez co otrzymuje się w „popiele" prawie wyłącznie siarczany silnych zasad, a więc głównie K_2SO_4, a obok niego pewną ilość Na_2SO_4 i nieznaczną ilość $CaSO_4$.

Szczegółowe analizy popiołów kilku odmian buraków cukrowych, wykonane w 1931/32 i 1932/33 r. przez Centralne Laboratorjum Cukrownicze, z okazji badań naszych nad wartością przerobową różnych odmian buraków cukrowych, prowadzą do wniosku, iż stosunek $\frac{K^{\cdot}}{Na^{\cdot}}$ w burakach, a więc i w produktach cukrowni polskich, wynosi przeciętnie ok. 3,0.

Znalezioną przez spopielanie z H_2SO_4 zawartość popiołu (t. zw. *popiół „siarczanowy"*) przeliczamy według propozycji, uczynionej przed dawnemi latami przez Scheibler'a, na t. zw. *popiół „węglanowy"*, mnożąc popiół „siarczanowy" przez spółczynnik 0,9. Spółczynnik ten, jak o tem niejednokrotnie już pisałem, jest fałszywy. Spółczynnik, który rzeczywiście należałoby stosować, ażeby przejść od popiołu „siarczanowego" zawierającego głównie K_2SO_4, do popiołu „węglanowego", zawierającego głównie K_2CO_3, winienby wynosić ok. *0,75*.

Jednakże spółczynnik 0,9 stosowany jest od tak dawna do oznaczania popiołu w cukrach surowych (w celu obliczenia Rendement), a przez to związany jest z uzusem, powszechnie przyjętym w handlu międzynarodowym, iż wyrugowanie go i zastąpienie innym, stało się sprawą trudną do przeprowadzenia.

Mając oznaczone dla pewnego produktu: *Bx*, *Ck* i zawartość popiołu, możemy obliczyć stosunek:

$$\eta = \frac{\text{niecukier organiczny}}{\text{popiół}} = \frac{Nc\ org.}{p_p} \quad . \ . \ . \ . \quad (10)$$

,,Niecukier organiczny'' obliczamy, odejmując ,,popiół'' od ogólnej ilości niecukrów *Nc*[1]); mamy więc:

$$Nc\ org = Nc - p_p = (Bx - Ck) - p_p$$

i

$$\eta = \frac{Nc\ \text{org.}}{p_p} = \frac{(Bx - Ck) - p_p}{p_p} = \frac{Nc - p_p}{p_p}$$

skąd możemy też znaleźć, że:

$$Nc = (\eta + 1)\, p_p \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (12)$$

Oznaczając przez P_p zawartość popiołu na 100 *Bx*

$$P = \frac{100\ p_p}{Bx},$$

i przeprowadzając łatwe przeróbki matematyczne, znajdziemy wzór:

$$Q = 100 - (\eta + 1)\ P_p \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (13)$$

wyrażający *współzależność spółczynnika czystości i zawartości popiołu w suchej substancji.*

Liczne analizy produktów cukrowniczych, wielokrotnie wykonywane w ciągu ostatnich kilku dziesiątków lat w różnych krajach, produkujących cukier buraczany, prowadzą do przekonania, iż wielkość spółczynnika η (,,spółczynnik organiczny'') dla krajów środkowej i zachodniej Europy waha się w niewielkich granicach i wynosi

$$\eta = 1{,}8 - 2{,}2,$$

a przeciętnie licząc

$$\eta = 2{,}0.$$

Wyjątkiem mogą tu być lata o nienormalnych warunkach klimatycznych; np. w latach nadmiernej suszy spółczynnik η wzrasta i dochodzić może do 2,5.

Liczne analizy produktów cukrowniczych polskich cukrowni, wykonane w C. L. C., przekonały nas, że wartość spółczynnika η może być dla polskich stosunków przyjęta jako $\eta = 2{,}0$ (za wyjątkiem lat nadmiernie suchych).

Jako przeciętna dla tysiąca zgórą analiz polskich cukrów surowych, znaleźliśmy:

Bx	98,20
Ck	95,57
Q	97,32
popiół	0,89
η	1,95

Przyjmując przeciętną wartość $\eta = 2{,}0$, znajdujemy prosty wzór, łączący zawartość popiołu (na 100 *Bx*) ze spółczynnikiem czystości:

$$Q = 100 - (\eta + 1) P_p = 100 - 3\ P_p \quad . \ . \ . \ . \ . \quad (14)$$

[1]) Jako zawartość ,,popiołu'' przyjmuje się ilość popiołu ,,węglanowego'', obliczonego we wskazany fałszywy sposób. Dla otrzymania ilości substancji organicznej, zbliżonej do jej rzeczywistej zawartości należałoby od ogólnej ilości niecukrów odejmować ilość katjonów ($K^{\cdot}$), znalezioną z pomnożenia ilości popiołu ,,siarczanowego'' przez spółczynnik ok 0,45.

3. „Popiół" soku oczyszczonego, jako istotny czynnik melasotwórczy.

Powszechnie przyjęte jest mniemanie, że przyczyną tworzenia się melasu, jako niezdolnego do krystalizacji roztworu cukru, są niecukry, które w pewien, niedostatecznie zawsze jeszcze zrozumiały, sposób „wiążą" cukier i pozbawiają go zdolności do krystalizacji. Przypuszcza się, że jedna część niecukrów wiąże K części cukru. Wielkość K nazywamy *„spółczynnikiem melasotwórczym"*.

$$K = \frac{Ck_m}{Nc_m} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

Wielkość spółczynnika K przyjmujemy zwykle za stałą i równą np. 1,6.

Spółczynnik K jest funkcją spółczynnika czystości melasu; łatwo jest udowodnić, że

$$K = \frac{q_m}{100 - q_m} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

Spółczynnik $K = 1{,}50$ odpowiada spółczynnikowi czystości melasu $q_m = 60$; $K = 1{,}632$ dla $q_m = 62{,}0$.

Liczne dokładne analizy melasów, wykonane w różnych krajach i w różnych latach, pouczają nas jednak, że zarówno spółczynnik czystości melasów jak i spółczynnik K jest wielkością zmienną, zależną, widocznie, od składu niecukrów, i wahającą się w dość szerokich granicach. Znamy melasy, np. Ukraińskie, których q_m spada do 56, ale mamy też i takie, choćby w Polsce, których q_m w pewnych latach nie daje się obniżyć poniżej 63. Odpowiadałoby to wahaniu się spółczynnika K od 1,273 do 1,702, czyli różnicy o 40%. Oddawna czynione były propozycje, ażeby oprzeć obliczenie straty cukru w melasie, zamiast na ogólnej ilości niecukrów w soku oczyszczonym (i na spółczynniku melasotwórczym K), na zawartości w tym soku pewnej jednej grupy niecukrów, dla której spółczynnik melasotwórczy byłby bardziej stały.

W swoim czasie proponowane było użycie do tego celu zawartości azotu w soku oczyszczonym. Andrlik, który uczynił tę propozycję, uważał (na zasadzie analiz czeskich melasów), że jedna część azotu (szkodliwego) wiąże 25—27 części cukru. Jednakże spółczynnik ten, przy próbach zastosowania go do melasów różnych krajów i różnych lat, okazał się również wahającym się w dość szerokich granicach. Pewne melasy, np. Ukraińskie, odznaczające się wysoką zawartością azotu, posiadają, wbrew założeniu Andrlik'a, niskie spółczynniki czystości.

Inna grupa badaczy, a w ich liczbie K. Smoleński, już oddawna zwrócili uwagę, iż grupą niecukrów, która wykazuje najbardziej stały spółczynnik melasotwórczy, jest t. zw. „popiół".

Dla najrozmaitszych melasów jedna część popiołu t. zw. węglanowego wiąże ok. 5 części cukru. Przekonanie, iż istotnym czynnikiem melasotwórczym jest popiół i że spółczynnik melasotwórczy dla popiołu równa się 5, leży też w podstawie oddawna powszechnie stosowanego wzoru na obliczenie *Rendement cukru surowego*:

$$R = Ck - 5\,p_p \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

Zamiast wzoru na wydajność cukru białego:

$$W = Ck - Nc \, . \, K\,,$$

stosujemy wzór: $W = Ck - 5\,p_p$.

Dwa te wzory są identyczne, jeżeli:

$$Nc\,.\,K = 5\,p_p\,,$$

czyli (porównaj wzór 12)

$$(1 + \eta)\,K = 5, \text{ lub } K = \frac{5}{1+\eta} \quad \ldots\ldots \quad (18)$$

Jeżeli np. spółczynnik organiczny $\eta = 2{,}0$ (przypadek pospolity dla polskich produktów), to

$$K = \frac{5}{3} = 1{,}667\,,$$

co odpowiada czystości melasu: $q_m = \frac{100\,K}{1+K} = 62{,}5\,.$

Dla $\eta = 2{,}5$ (melas Ukraiński), mamy:

$$K = \frac{5}{3{,}5} = 1{,}424$$

i

$$q_m = 58{,}8\,.$$

Jednym z głównych czynników, wpływających na wielkość spółczynnika η, a przcz to na wielkość K i spółczynnik czystości melasu, jest *ilość opadów*, przypadająca na główny okres wegetacji buraka. Lata suche podwyższają spółczynnik η, a przez to obniżają spółczynnik K i spółczynnik czystości melasu.

Uwzględniając wskazaną zależność: $(\eta + 1)\,K = 5$, możemy do oznaczenia wydajności cukru białego z buraków, zamiast wzoru:

$$W = (c - s_1)\,(1 - a\,.\,K)$$

zastosować pewniejszy wzór:

$$W = (c - s_1)\left(1 - 5\,\frac{p_p}{Ck}\right),$$

lub jeżeli oznaczymy:

$$\frac{p_p}{Ck} = \beta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

to

$$W = (c - s_1)\,(1 - 5\,\beta) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (20)$$

We wzorze tym β oznacza ilość popiołu, przypadającą na jedną część cukru w soku oczyszczonym, i wymaga oznaczenia w soku oczyszczonym: polaryzacji i zawartości popiołu.

Reasumując, dochodzimy do wniosku, iż oznaczenie w produkcie zawartości cukru i popiołu daje o wiele pewniejszą charakterystykę produktu, aniżeli oznaczenie spółczynnika czystości. Niestety, oznaczanie zawartości popiołu w produktach metodą spopielania, nawet ułatwionym sposobem, ,,siarczanowym'', przy masowem wykonaniu jest dla przeciętnej pracowni fabrycznej uciążliwe i rzadko tylko bywa wykonywane.

Na szczęście mamy dziś jeszcze inną metodę wykonania oznaczeń popiołu w produktach cukrowniczych, dostatecznie ścisłą, a względnie łatwą w wykonaniu,—*metodę konduktometryczną*. Nic nie stoi na przeszkodzie (oprócz kosztu kupna przyrządu konduktometrycznego) wprowadzeniu tej metody do codziennego użytku w laboratorjach fabrycznych. Kto tylko, podobnie jak piszący te słowa, przekona się, jak cenną charakterystykę każdego produktu cukrowniczego daje oznaczenie w nim popiołu łatwą metodą konduktometryczną, z przeliczeniem tego popiołu

na 100 *Bx* lub co lepiej na 100 *Ck*, ten wprowadzi te oznaczenia jako stałe, do charakterystyki czy to soku gęstego czy cukrzyc czy melasów. Zamiast niepewnych spółczynników czystości, których błąd względny w stosunku do istotnie nas interesującej ilości niecukrów może dochodzić do 20%, będzie miał rubrykę: $\frac{100 \cdot p_p}{Ck}$, której błąd względny, przy starannem wykonaniu, nie przekroczy, według naszego doświadczenia, nawet 1%.

CZĘŚĆ II.

Zawartość popiołu w sokach surowych.

Skoro oznaczanie popiołu w sokach oczyszczonych i w produktach cukrowniczych, w myśl rozważań, rozwiniętych w poprzednim rozdziale, przynosi tak istotną korzyść przy ocenie technicznej wartości tych produktów, to powstaje pytanie, czy nie byłoby ono również pożytecznem dla charakterystyki i oceny *soków surowych*, t. j. soku zawartego w buraku i soku dyfuzyjnego.

Ocena wartości materjału, wchodzącego na warsztat, t. j. b u r a k a (krajanki), polega dziś wyłącznie na oznaczeniu w nim cukru, jakgdyby ilość i jakość, zawartych w nim, niecukrów nic nas nie interesowała. Taka, oczywiście niedostateczna, charakterystyka buraka, utrudnia nam krytyczną ocenę wyników pracy na poszczególnych stacjach fabrycznych, poczynając od baterji dyfuzyjnej. Dodajmy też nawiasem, — ułatwia zwalanie odpowiedzialności za różne niepowodzenia fabryczne stereotypowo na „zły burak".

Ocena wartości s o k u d y f u z y j n e g o polega na oznaczeniu w nim: *Bx*'a i cukru i obliczeniu spółczynnika czystości.

Obliczony spółczynnik czystości jest dla soku dyfuzyjnego jeszcze mniej dokładny, aniżeli dla soków oczyszczonych: ciemne zabarwienie soku, jego lepkość i skłonność do pienienia się, zawartość w nim trudnego do usunięcia powietrza — utrudnia pomiar areometryczny i dokładne odmierzanie objętości. Skład niecukrów, znacznie różniący się od takowego dla soków oczyszczonych, daje odrębny błąd metodologiczny. W rezultacie pod mało zmieniającą się rubryką spółczynników czystości (zwykle 90 — 91) przechodzą soki dyfuzyjne o bardzo różnej wartości technologicznej.

Popiół w buraku i w soku buraczanym.

Zagadnienie zawartości popiołu w buraku lub w soku buraczanym, jako oznaczenia nigdy prawie w laboratorjach fabrycznych nie wykonywanego, jest o wiele mniej opracowane i — dodajmy zaraz — bardziej skomplikowane i trudne, aniżeli dla soków oczyszczonych i produktów.

Skład chemiczny popiołu buraka lub soku buraczanego, popiołu otrzymanego przez spopielenie, różni się znacznie od składu otrzymanego w ten sam sposób popiołu soku oczyszczonego. Podczas kiedy ten ostatni składa się prawie wyłącznie z K_2CO_3 i Na_2CO_3, z niewielką tylko domieszką $CaCO_3$ i soli o anjonach mineralnych, popiół buraczany zawiera obok $K^{\cdot}$ i $Na^{\cdot}$ znaczną ilość: $Ca^{\cdot\cdot}$ i $Mg^{\cdot\cdot}$ oraz PO_4'''.

Dla przykładu przytaczamy skład chemiczny popiołów z dwóch typowych odmian buraków: *P* wysokoplennych i *C* wysokocukrowych.

Przytoczone analizy zapożyczone są z nieogłoszonej dotychczas drukiem obszernej pracy naszej „O wartości przerobowej buraków cukrowych". Analizy, przedstawiające przeciętne z paru lat, podają skład popiołu t. zw. „czystego", t. j. po wyeliminowaniu CO_2.

Skład popiołu „czystego" z miazgi buraczanej.

	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Buraki wysokoplenne:	14,8;	15,2;	14,4;	37,6;	14,3
Buraki wysokocukrowe:	14,4;	19,3,	15,6;	31,9;	11,2

W składzie *popiołu buraczanego* odróżniać należy, z punktu widzenia technologa-cukrownika, dwie grupy składników: 1) popiół t. zw. „*nieszkodliwy*", t. j. te składniki, które przy oczyszczaniu soku prawie całkowicie zostaną usunięte *(CaO, MgO, P_2O_5)* i 2) popiół t. zw. „*szkodliwy*", którego składniki pozostają w soku oczyszczonym *(K_2O, Na_2O)*. Popiół, otrzymany z miazgi buraczanej, sumuje się z dwóch odrębnych rodzajów popiołu: z popiołu, zawartego w soku i z popiołu, zawartego w miąższu (prawie wyłącznie *CaO* i *MgO*). Ten ostatni, jako nieprzechodzący w normalnych warunkach do soku dyfuzyjnego, z natury rzeczy, jest nieszkodliwy.

Bardziej, aniżeli popiół miazgi buraczanej, interesuje cukrownika *popiół*, zawarty w „*soku*" *buraczanym*. Niestety, samo pojęcie „soku" buraczanego nie jest dostatecznie ściśle zdefinjowane. Wolno mniemać, że w tkankach buraka mamy parę, a może nawet kilka rodzajów soku. Otrzymanie z miazgi buraczanej soku, któryby ściśle odpowiadał mieszaninie tych paru rodzajów soku, zawartych w tkankach buraka,—jest rzeczą praktycznie niewykonalną. Zależnie od sposobu przygotowania otrzymujemy sok o różnym składzie. Najprostszym sposobem otrzymywania soku jest *wyciskanie soku* z rozdrobnionej masy buraczanej, z t. zw. miazgi buraczanej. Zależnie od sposobu rozdrabniania i wyciskania, otrzymujemy soki o nieco odmiennym składzie. Trudność odtwarzalności w sposobie otrzymywania soku wyciskanego była zapewne główną przyczyną, dlaczego oznaczanie spółczynnika czystości tego soku, wykonywane dawniej w laboratorjach fabrycznych, zostało — po wprowadzeniu bezpośredniego oznaczania cukru w buraku — zarzucone. Drugim sposobem otrzymywania soku buraczanego, potrzebnego do celów analitycznych, jest *dygestja*, która, zależnie od sposobu jej wykonania, dawać też może sok o różnym składzie, a zawsze sok o innym składzie, aniżeli wyciśnięty z miazgi.

W czasie studjów naszych nad wartością przerobową buraków, wykonaliśmy, oprócz szczegółowych analiz miazgi buraczanej, *analizy soków buraczanych*, otrzymanych przez wyciskanie z miazgi. Część każdego z soków została poddana oczyszczaniu według metody, powszechnie przyjętej w cukrowniach, t. j. przez defekację wapnem, podwójną saturację i zagęszczenie pod próżnią. Ponieważ, obok innych analitycznych oznaczeń, posiadamy, zarówno dla surowych soków buraczanych, jako też dla uzyskanych soków gęstych, dokładne oznaczenia: spółczynników czystości i zawartości popiołu na 100 *Bx*, więc materjały nasze pozwalają nam rzucić światło na sprawę oznaczania popiołu w soku surowym i sądzenia o wartości przerobowej buraków.

W tablicach II i III podane są wyniki analiz soków buraczanych i soków gęstych z okresów 1931/32 i 1932/33 r. Spółczynniki czystości oznaczano według brixów, zmierzonych: dla soków

TABLICA II

Zawartość popiołu w sokach buraczanych i w otrzymanych z nich sokach gęstych 1931 r.

Stacja doświadczalna	Odmiana buraka	Sok buraczany			Sok gęsty		
		Popiółna 100 *Bx* wagowy	Spółczynnik czystości	$\frac{\text{nc. org.}}{\text{pop.}}$	Popiółna 100 *Bx* kondukt.	Spółczynnik czystości	$\frac{\text{nc. org.}}{\text{pop.}}$
Dobrzelin	P_1	1,548	92,0	4,17	1,34	96,29	1,77
	P_2	1,504	91,7	4,52	1,28	96,18	1,98
	H_1	1,596	92,7	3,57	1,25	96,43	1,86
	H_2	1,392	92,7	4,24	1,16	96,56	1,97
	C_1	1,336	93,3	4,02	1,11	96,80	1,88
	C_2	1,319	92,9	4,38	1,08	96,73	2,03
Antoniny	P_1	1,591	92,7	3,59	1,31	96,54	1,64
	P_2	1,343	92,8	4,36	1,11	97,11	1,60
	H_1	1,423	92,6	4,20	1,13	96,94	1,70
	H_2	1,354	92,4	4,61	0,99	97,38	1,65
	C_1	1,402	93,0	3,99	1,02	96,93	2,01
	C_2	1,284	93,1	4,37	0,85	97,48	1,97
Przeworsk	P_1	1,564	92,4	3,86	1,48	95,99	1,71
	P_2	1,643	92,0	3,87	1,58	95,93	1,58
	H_1	1,773	91,2	3,96	1,71	95,20	1,81
	H_2	1,717	91,8	3,78	1,68	95,17	1,88
	C_1	1,409	92,8	4,11	1,22	96,38	1,97
	C_2	1,508	92,7	3,84	1,42	95,83	1,94
Przeciętnie		*1,484*	*92,49*	*4,07*	*1,262*	*96,44*	*1,83*

Zestawienie.

	P	1,532	92,27	4,05	1,350	96,34	1,71
	H	1,543	92,23	4,04	1,320	96,28	1,82
	C	1,376	92,97	4,11	1,117	96,69	1,96
	Dobrzelin	1,449	92,55	4,14	1,203	96,50	1,91
	Antoniny	1,400	92,77	4,16	1,068	97,06	1,75
	Przeworsk	1,602	92,15	3,90	1,515	95,75	1,81

TABLICA III

Zawartość popiołu w sokach buraczanych i w otrzymanych z nich sokach gęstych 1932 r.

Stacja doświadczalna	Odmiana buraka	Sok buraczany				Sok gęsty	
		Popiół na 100 *Bx*	Przewodn. właśc. $\lambda . 10^6$ na 1,5 gr. SS/100 cm³	Spółczynnik czystości	nc. org. / pop.	Popiół na 100 *Bx*	Spółczynnik czystości
Dobrzelin	P_1	1,731	290,7	90,2	4,66	1,59	94,4
	P_2	1,727	280,9	90,8	4,33	1,50	94,6
	Y_1	1,418	224,4	92,0	4,64	1,16	94,7
	Y_2	1,525	227,3	92,1	4,18	1,17	95,94
	C_1	1,451	228,2	91,7	4,72	1,20	94,96
	C_2	1,460	213,2	92,1	4,41	1,09	95,71
Antoniny	P_1	1,754	270,8	91,5	3,85	1,50	95,2
	P_2	1,731	277,7	90,9	4,26	1,54	95,2
	Y_1	1,532	227,5	91,1	4,81	1,19	95,3
	Y_2	1,514	229,1	91,8	4,42	1,14	95,7
	C_1	1,520	206,5	93,1	3,54	1,02	96,5
	C_2	1,459	209,4	92,5	4,14	1,07	96,2
Przeworsk	P_1	1,934	315,7	89,9	4,22	1,70	94,3
	P_2	2,044	350,4	89,3	4,23	2,03	93,0
	Y_1	1,669	260,5	90,9	4,45	1,38	94,4
	Y_2	1,694	283,8	90,4	4,67	1,61	94,0
	C_1	1,586	266,2	91,6	4,30	1,50	94,7
	C_2	1,793	301,1	90,6	4,24	1,69	94,0
Przeciętnie		*1,641*	*259,1*	*91,25*	*4,34*	*1,393*	*94,93*
Zestawienie.							
	P	1,820	297,7	90,43	4,26	1,643	94,45
	Y	1,559	242,1	91,38	4,53	1,275	95,01
	C	1,545	237,4	91,93	4,23	1,262	95,35
	Dobrzelin	1,552	244,1	91,48	4,49	1,285	95,05
	Antoniny	1,585	236,8	91,82	4,17	1,243	95,68
	Przeworsk	1,787	296,3	90,45	4,35	1,652	94,07

buraczanych — metodą piknometryczną, a dla soków gęstych — metodą refraktometryczną. Zawartość popiołu oznaczono: dla soków buraczanych metodą bezpośredniego spopielania, dla soków gęstych — metodą konduktometryczną, z przeliczeniem na t. zw. popiół węglanowy.

W tablicach podane są przedewszystkiem analizy soków z poszczególnych próbek buraków, t. j. z trzech ich odmian i z trzech punktów doświadczalnych (Dobrzelin, Antoniny, Przeworsk). Buraki *C* oznaczają w obydwóch tablicach jedną i tę samą odmianę buraków wysokocukrowych; buraki *Y* — inną odmianę wysokocukrową; buraki *P* — pewną odmianę buraków wysokoplennych; buraki *H*—pewną odmianę pośrednią. Każda odmiana na każdej stacji doświadczalnej wysiana była dwukrotnie (powtórzenia, np. C_1 i C_2). Przytoczone cyfry są zawsze przeciętną z dwóch dostatecznie z sobą zgodnych analiz.

Dalej przytoczone są zestawienia: 1) dla poszczególnych odmian (np. *P* i *C*) i 2) dla poszczególnych stacyj doświadczalnych (Dobrzelin, Antoniny, Przeworsk).

Korzystając z danych tych tablic, spróbujmy przedewszystkiem rozważyć zagadnienie czy istnieje ściślejsza zależność między zawartością popiołu a spółczynnikiem czystości lub też (co na jedno wychodzi) zawartością niecukrów na 100 *Bx* (spółczynnikiem nieczystości). Wykres (rys. 16) podaje nam graficznie zależność: zawartość popiołu $\rightleftarrows$ zawartość niecukrów. Wszystkie prawie punkty wykresu układają się dość dobrze na pewnej prostej, przechodzącej przez zero współrzędnych, t. j. mamy zależność:

$$Nc = \gamma \, . \, P_p \, .$$

Spółczynnik γ wynosi przeciętnie: dla roku 1931/32 — 5,07, dla 1932/33 r. — 5,34, a przeciętnie 5,20. Pozwoliłoby to ułożyć wzór, wiążący spółczynnik czystości z zawartością popiołu (na 100 *Bx*):

$$Q = 100 - 5{,}20 \, P_p \, .$$

Tu należy zaznaczyć, że rok 1931 był rokiem o normalnej (lub nawet nieco wyższej) ilości opadów atmosferycznych, rok zaś 1932 rokiem nieco suchym. Z danych naszych wolnoby wnioskować, że dla soku buraczanego mamy w roku suchym nieco wyższy stosunek niecukrów organicznych do popiołu, niż w roku wilgotnym.

Z porównania między sobą różnych odmian buraków wynika, że odmiany wysokocukrowe (*C* w obydwu latach, także *Y*—w 1932/33 r.) zawierają znacznie mniej popiołu i mają wyższy spółczynnik czystości aniżeli odmiany wysokoplenne (*P* w obydwu latach).

Z porównania między sobą poszczególnych stacyj widzimy, że jedna z nich (Przeworsk) dała w obydwu latach buraki o większej zawartości popiołu i niższym spółczynniku czystości, aniżeli dwie pozostałe.

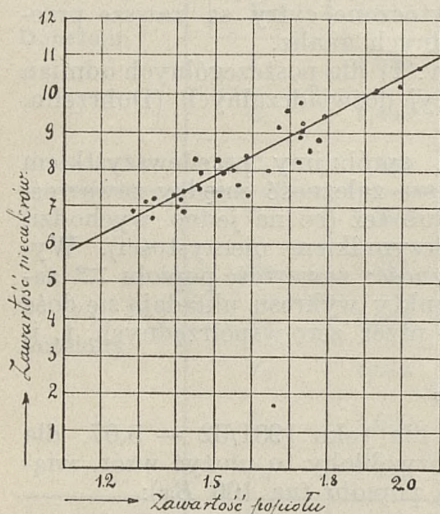
Porównanie wyników z poszczególnych lat prowadzi do przekonania, że w roku suchym (1932/33) jakość soku buraczanego była gorsza, aniżeli w roku wilgotnym: zawartość popiołu w roku suchym była wyższa, a spółczynnik czystości niższy.

Rozpatrzenie analiz soków gęstych prowadzi do przekonania, że zawartość popiołu jest w nich także związana ze spółczynnikiem czystości: soki o mniejszej zawartości popiołu (na 100 *Bx*) dają wyższy spółczynnik czystości. Odmiany wysokocukrowe dają soki gęste o niższej zawartości popiołu i wyższej czystości, aniżeli wysokoplenne.

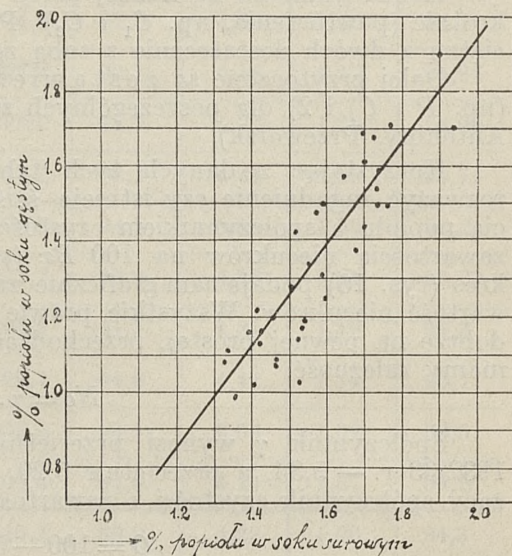
Wreszcie, a co nas tu najbardziej obchodzi, istnieje dość ścisła korelacja między zawartością popiołu w soku buraczanym, a w soku oczyszczonym. Zależność ta uwidoczniona jest na wykresie (rys. 17).

Z przytoczonych przez nas danych wynika, że *zawartość popiołu w surowym soku buraczanym*, przeliczona na 100 *Bx* czy też—co byłoby jeszcze lepiej — na 100 *Ck*, *jest dobrą miarą jego jakości i wartości przerobowej*.

Gdyby odpowiednio przepracowana konduktometryczna metoda oznaczania popiołu dała się zastosować do soku buraczanego, to oznaczanie zawartości popiołu w soku buraczanym — wyciśniętym z miazgi



Rys. 16. Zależność zawartości popiołu od zawartości niecukrów w sokach buraczanych.



Rys. 17. Zależność zawartości popiołu soków gęstych i soków surowych.

lub otrzymanym na drodze dygestji — winnoby wejść do pracowni fabrycznych w celu lepszej oceny wartości przerobowej buraków.

Oznaczanie *zawartości popiołów w sokach dyfuzyjnych* wykazałoby niewątpliwie, że i dla tych soków istnieje współzależność spółczynnika czystości od zawartości popiołu i — co ważniejsza — że zawartość popiołu dobrze charakteryzuje wartość przerobową tego soku. Niestety, nie mamy tymczasem większej liczby systematycznie opracowanych oznaczeń zawartości popiołów w naszych sokach dyfuzyjnych, musimy się więc narazie zadowolić wyżej wypowiedzianym poglądem ogólnym.

CZĘŚĆ III.

Konduktometryczne oznaczanie zawartości popiołu w sokach surowych.

Z treści Części II naszej pracy wynika, jak ważną i pożyteczną byłoby rzeczą wprowadzenie do pracowni fabrycznych systematycznych oznaczeń zawartości popiołu w sokach buraczanych i w sokach dyfuzyjnych. Ze znanych metod oznaczania popiołu mogłaby się do tego celu nadać metoda konduktometryczna. Metoda ta, dobrze już dzisiaj

dostosowana do analizy cukrów surowych i produktów oczyszczonych o wysokiej czystości (Q ok. 95), nie była dotychczas stosowana do soków surowych i wymaga w tym kierunku należytego opracowania.

Posiadanie dobrej, szybkiej i dokładnej, metody konduktometrycznego oznaczania popiołu w sokach surowych, mogłoby oddać usługi nie tylko technologji cukrowniczej, lecz także sprawie *selekcji buraka*. Selekcja współczesna oparta jest głównie na oznaczaniu zawartości cukru. Czystość soku, zawartego w buraku — czynnik dużej wagi dla cukrownika—nie jest dotychczas, naogół biorąc, brana pod uwagę, głównie dla braku odpowiedniej metody.

Oznaczanie tak istotnej, z punktu widzenia cukrownika, części niecukrów, jaką jest popiół, mogłoby się przyczynić do dalszego podwyższenia jakości selekcyjnego materjału buraczanego.

W Centralnem Laboratorjum Cukrowniczem od kilku już lat czynimy, wspólnie z p. M. Werkenthin i p. T. Pietrzykowskim, próby zastosowania konduktometrycznej metody do oznaczania popiołu w sokach surowych. Niestety, próby te nie były dotychczas prowadzone systematycznie, według ściśle wytkniętego planu, lecz wykonywane doraźnie w zastosowaniu do różnych celów, nic też dziwnego, że nie doprowadziły do opracowania ściślejszej metody. W każdym jednak razie próby te przekonały nas, że mierzenie przewodnictwa soków surowych daje cenne wskazówki o jakości tych soków i ich wartości przerobowej.

Głównym błędem, popełnionym przez nas w dotychczasowych badaniach, było nieprzestrzeganie (częściowo przez niedopatrzenie) pewnego jednakowego, a odpowiednio wybranego, stężenia badanych soków.

W dalszym ciągu opiszemy część tych doświadczeń, dzieląc opis na dwa rozdziały, dotyczące: pierwszy—soku buraczanego, drugi—soku dyfuzyjnego.

1. Konduktometryczne oznaczanie popiołu w soku buraczanym.

Pierwsze próby wykonane były przez p. inż. T. Pietrzykowskiego w pracowni selekcyjnej Sandomiersko-Wielkopolskiej Hodowli Nasion, w Antoninach, w styczniu 1932 r. z inicjatywy p. St. Rosnowskiego.

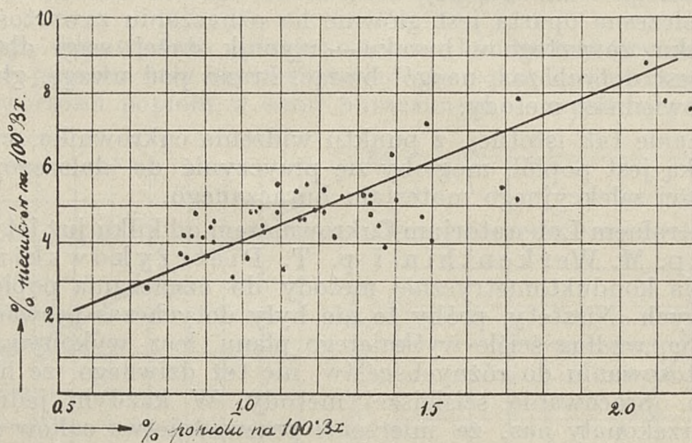
Do konduktometrycznych oznaczeń popiołu, jako też do oznaczeń spółczynnika czystości, stosowano sok, otrzymany z miazgi buraczanej zapomocą *zimnej dygestji*: 200 g miazgi zalewano 100 cm^3 wody o 20°C, mieszano i pozostawiano na 30 minut, poczem odsączano przez gęstą siatkę miedzianą. Bx otrzymanego w ten sposób soku wahał się w granicach od 13,5° do 15,5°.

10 g tego soku (więc ok. 1,5 g substancji suchej), rozcieńczano wodą do 100 cm^3 i oznaczano zawartość „popiołu" przyrządem Tödt'a. Znalezioną przyrządem zawartość popiołu mnożono przez $\frac{50}{Bx}$, ażeby znaleźć zawartość popiołu na 100° Bx. Znalezione w ten sposób liczby nie odpowiadają, oczywiście, rzeczywistej zawartości popiołu w soku, posiadają jednak wartość względną i nadają się do celów porównawczych.

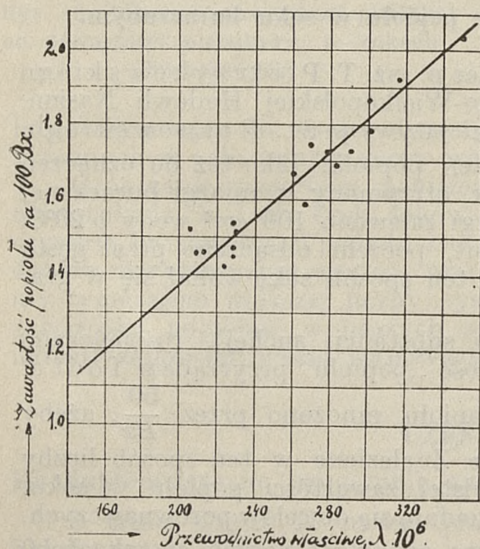
Według opisanej metody oznaczono zawartość popiołu w sokach 50 indywidualnych buraków: po oznaczeniu zawartości cukru w wyciętej w zwykły sposób świeczce, pozostały burak rozcierano na miazgę, z której otrzymywano sok we wskazany wyżej sposób (zimna dygestja).

Wykres (Rys. 18) podaje nam zestawienie zawartości popiołu i niecukrów. Jak widzimy, większość oznaczeń układa się dobrze wzdłuż pewnej linji prostej.

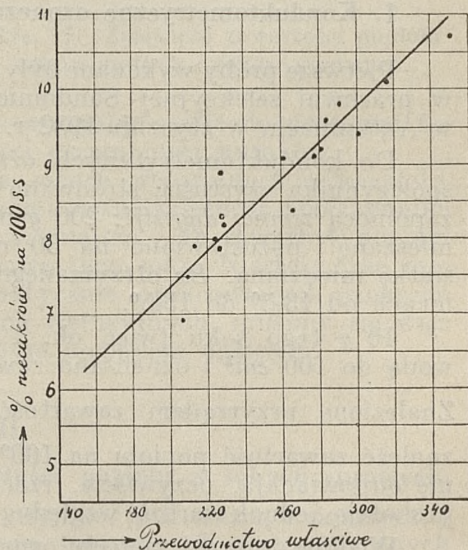
Z doświadczeń, wykonanych w Antoninach, zdaje się więc wynikać, że istnieje *dość ścisła zależność między spółczynnikiem czystości (nieczystości) soku buraczanego, a ilością popiołu, znalezionego metodą konduktometryczną.* Przy użyciu konduktometrycznej metody oznaczania popiołu w soku można będzie uzupełnić selekcję buraków przez oznaczanie zawartości popiołu, dającej miarę czystości soku. Sposób otrzymania soku



Rys. 18. Zależność zawartości popiołu (konduktometrycznego) od zawartości niecukrów w sokach buraczanych.



Rys. 19. Zależność przewodnictwa właściwego soków buraczanych od zawartości popiołu.



Rys. 20. Zależność przewodnictwa właściwego soków buraczanych od zawartości niecukrów.

(wyciskanie czy dygestja) i wykonania pomiaru konduktometrycznego musi być jeszcze opracowany w szczegółach; odpowiednie badania mamy zamiar wykonać w czasie najbliższej kampanji.

Następną serję konduktometrycznych pomiarów nad sokami surowemi wykonaliśmy jesienią 1932 r. przy okazji wspomnianych w rozdziale poprzednim badań naszych nad wartością przerobową buraków wysokocukrowych i wysokoplennych. Oznaczenia wykonane były dla *soków, wyciśniętych z miazgi buraczanej*. Wykonano oznaczenia popiołu metodą wagową (bezpośrednie spopielanie bez H_2SO_4) oraz zmierzono przewodnictwa właściwe dla roztworów soków buraczanych o stężeniu ok. 1,5 g subst. suchej w 100 cm^3. Odpowiednie wielkości, wyrażone w $\frac{1}{\Omega} \times 10^6$, podane zostały wyżej, w Tablicy III.

Na wykresie rys. 19 mamy zestawioną zależność: przewodnictwo właściwe $\rightleftarrows$ popiół wagowy (na 100 Bx). Z wykresu widzimy, że zależność ta da się dobrze wyrazić pewną linją prostą: *przewodnictwo jest proporcjonalne do ilości popiołu.*

Na wykresie rys. 20 mamy zestawioną zależność: przewodnictwo właściwe (dla $c = 1{,}5$ g s. s.) $\rightleftarrows$ niecukry na 100 s. s. Zależność ta dość dobrze może być wyrażona linją prostą: *przewodnictwo jest proporcjonalne do ilości niecukrów*, jest więc miarą ilości niecukrów.

2. Konduktometryczne oznaczanie popiołu w sokach dyfuzyjnych.

Już od kilku lat w badaniach naszych, dotyczących różnych sposobów oczyszczania soków, stosujemy do kontroli jakości soku dyfuzyjnego oznaczanie jego *przewodnictwa*, ewentualnie przeliczanego na zawartość popiołu. Niestety, nie wykonaliśmy dotychczas równoległych wagowych oznaczeń popiołu, — nie mamy więc danych do ścisłego przeliczania przewodnictwa na popiół.

Pierwsze próby wykonane były w 1931 r. w cukrowni Dobrzelin. Stosowaliśmy wtedy rozcieńczenie soku (o Bx pierwotnym ok. 18°) w stosunku: 1 objętość soku na 2 objętości wody, mieliśmy więc stężenie suchej substancji $c =$ ok. 6,4 g/100 cm^3. Używaliśmy przyrządu Tödt'a, notowaliśmy więc wprost procenty popiołu, odpowiadające danemu przewodnictwu, które przeliczaliśmy na 100 Bx, uwzględniając, że przyrząd Tödt'a skalowany jest na $c = 5$ g s. s./100 cm^3.

Odpowiednie dane dla dwóch okresów kampanji podane są w tablicy IV, w której przypisane są także spółczynniki czystości soków dyfuzyjnych, półgęstych i gęstych.

TABLICA IV.

Popiół (konduktometryczny) w sokach dyfuzyjnych.

(Dobrzelin, 1931/32)

Okres	Zawartość popiołu na 100 Bx	Spółczynniki czystości		
		Soku dyfuz.	soku półgęst.	Soku gęst.
I	1,476	91,3	94,6	95,2
II	1,528	91,0	94,3	94,7

W czasie kampanji 1932/33 r. oznaczaliśmy przewodnictwo soków dyfuzyjnych w cukrowni Szamotuły. Stosowaliśmy teraz rozcieńczenie: 20 cm^3 soku dyfuzyjnego (o *Bx* = ok. 15—16°) do 100 cm^3, czyli mieliśmy *c* = ok. 3 *g*. s. s./100 cm^3. Tablica V podaje znalezione wyniki. Tablica daje pojęcie o wahaniach przewodnictwa (zawartości popiołu) soków dyfuzyjnych: są one, jak widzimy, dość znaczne.

TABLICA V.

Popiół (konduktometryczny) w sokach dyfuzyjnych.

(Szamotuły, 1932/33 r.)

Okres	Popiołu na 100 *Bx* przecięt.	Wahania	Okres	Popiołu na 100 *Bx* przecięt.	Wahania
6/XI — 7/XI	1,990	1,908 — 2,084	23/XI	1,835	1,415 — 2,039
8/XI — 10/XI	1,942	1,690 — 2,169	24/XI	1,893	1,616 — 2,059
11/XI — 14/XI	1,895	1,662 — 2,129	25/XI — 26/XI	1,754	1,670 — 1,852
15/XI	1,920	1,678 — 2,091	27/XI — 28/XI	1,814	1,433 — 2,227
16/XI — 18/XI	1,843	1,666 — 2,008	29/XI — 30/XI	1,996	1,704 — 2,592
19/XI — 22/XI	1,938	1,659 — 2,175	1/XII — 3/XII	1,987	1,731 — 2,279

W doświadczeniach naszych, wykonanych w 1932/33 r. w pracowni Politechnicznej, oznaczaliśmy również przewodnictwo soku dufuzyjnego, otrzymywanego przez nas na małej doświadczalnej baterji dyfuzyjnej. Rozcieńczenie soku: 20 *g* soku w 100 cm^3, czyli *c* = ok. 3 *g*. s. s./100cm^3. Przyrząd — Tödt'a, przeliczenie — jak wyżej. Tablica VI podaje „po-

TABLICA VI.

Popiół (konduktometryczny) w sokach dyfuzyjnych,

(Politechnika, 1933 r.)

Serja doświadczeń	Zawartość popiołu w soku dyfuz.	Sok gęsty, na 100 *s. s.*		
		Q	Popiół	*CaO mg*
I	1,772	96,4	1,644	12
II	**1,934**	95,6	1,767	43
III	1,754	96,3	1,530	23
IV	1,748	95,9	1,509	14
V	**1,679**	96,7	1,469	9
VI	1,749	96,3	1,476	10

pioły" konduktometryczne z kolejnych seryj doświadczeń. W tablicy podana jest też charakterystyka soku gęstego. Daje się zauważyć równoległość jakości soku dyfuzyjnego (według popiołu konduktometrycznego) i soku gęstego: najgorszy sok gęsty otrzymano w Serji II, kiedy sok dyfuzyjny wykazał najwyższą zawartość popiołu; najlepszy sok gęsty dała Serja V, kiedy sok dyfuzyjny miał najniższą zawartość popiołu konduktometrycznego.

Sądząc z wykonanych przez nas dotychczas doświadczeń, przewodnictwo soku dyfuzyjnego stoi w pewnym związku z zawartością w nim popiołu oraz niecukrów wogóle i może charakteryzować wartość przerobową soku. Dalsze badania znajdują się w toku.

STRESZCZENIE.

W części I podane są przedewszystkiem ogólne rozważania i wzory, dotyczące spółczynnika Q; zamiast tego spółczynnika proponowane jest wprowadzenie spółczynnika nieczystości: $Qn = 100 - Q$, a także ,,spółczynnika niecukrów": $\alpha = \frac{Nc}{Ck}$. Podane są wzory (5 i 9) do obliczenia wydajności cukru z buraków.

Dalej, wyprowadzona jest współzależność spółczynnika czystości i zawartości popiołu w sokach oczyszczonych i produktach, dająca się wyrazić wzorem (13):

$$Q = 100 - (1 + \eta) P_p,$$

w którym: η — oznacza stosunek $\frac{Nc.\text{org.}}{\text{popiół}}$, wynoszący dla naszych produktów zwykle ok. 2,0; P_p — popiół na 100 Bx.

Omówiona jest sprawa spółczynnika melasotwórczego K i wypowiedziany jest pogląd, że obliczenie straty cukru w melasie najlepiej jest oprzeć na zawartości popiołu w danym produkcie, przyjmując, że jedna część popiołu powstrzymuje od krystalizacji 5 cz. cukru.

Przyjmując, że: $(\eta + 1) K = 5$, dochodzimy do następującego wzoru na wydajność cukru białego:

$$W = (c - s_1)\left(1 - 5\frac{P_p}{Ck}\right),$$

w którym: c — oznacza zawartość cukru w buraku, s_1 — straty cukru (oprócz straty w melasie), P_p — zawartość popiołu w soku oczyszczonym, Ck — zawartość cukru w tymże soku. Doradza się cukrowniom zamiast oznaczania spółczynników czystości, wprowadzić konduktometryczne oznaczanie (w sokach oczyszczonych i produktach) zawartości popiołu na 100 cz. cukru lub substancji suchej.

W części II omówiona jest sprawa zawartości popiołu w sokach surowych: buraczanym i dyfuzyjnym, z podkreśleniem wagi tych oznaczeń dla charakterystyki jakości buraka i soku dyfuzyjnego. W tablicach II i III podana jest zawartość popiołu w soku z buraków różnych odmian (wysokocukrowych i wysokoplennych). Zawartość popiołu jest proporcjonalna do ilości niecukrów (rys. 16) i jest dobrą miarą jakości soku i jego wartości przerobowej (rys. 17).

W części III omówiona jest sprawa konduktometrycznego oznaczania popiołu w sokach surowych. Wykonane przez autora, wspólnie z p. M. W e r k e n t h i n i p. T. P i e t r z y k o w s k i m, oznaczenia prze-

wodnictwa soków surowych prowadzą do przekonania, że dla soków, otrzymanych z buraka przez wyciskanie lub dygestję, przewodnictwo jest proporcjonalne do zawartości popiołu (tablica III, rys. 19) jako też do ogólnej ilości niecukrów (rys. 18 i 20). Konduktometryczne oznaczanie popiołu w soku buraczanym może być z korzyścią zastosowane do oznaczenia wartości technicznej buraków w cukrowniach i na stacjach selekcyjnych. Konduktometryczne oznaczenie popiołu w sokach dyfuzyjnych zdaje się również dobrze charakteryzować ich jakość (tablice: IV, V i VI).

K. SMOLEŃSKI.
Professeur.

La pureté et la teneur en cendres des jus et des produits de sucrerie.

(avec considération spéciale des jus bruts).

Résumé.

La I-ière partie du présent travail contient en première ligne des considérations générales sur le coefficient de pureté Q et un examen des rapports mathématiques de ce coefficient. Pour remplacer le coefficient de pureté Q l'auteur propose l'introduction du coefficient d'impureté: $Q_n = 100 - Q$ et du coefficient de non-sucre: $\alpha = \frac{Nc}{Ck}$ (Nc — non-sucre, Ck — sucre). Les formules 5 et 9 servent à calculer le rendement des betteraves en sucre.

L'auteur déduit ensuite la dépendance entre la pureté des jus épurés et des produits et leur teneur en cendres. Cette dépendance peut être exprimée par la formule (13):

$$Q = 100 - (1 + \eta)\, P_p\,,$$

dans laquelle η est le rapport $\frac{\text{non-sucre organique}}{\text{cendres}}$, se chiffrant généralement pour nos produits par 2,0 et P_p — la teneur en cendres pour 100 de matières sèches.

Après avoir examiné la question du coefficient mélassigène K, l'auteur vient à la conclusion, que le calcul des pertes de sucre dans la mélasse doit être basé sur la teneur du donné produit en cendres, en admettant que 1 partie de cendres retient 5 parties de sucre incristallisable.

En admettant que $(\eta + 1)\, K = 5$, l'auteur propose la formule suivante pour le calcul du rendement en sucre blanc:

$$W = (c - s_1)\left(1 - 5\,\frac{P_p}{Ck}\right),$$

où c désigne la richesse saccharine des betteraves, s_1 — les pertes de sucre (sauf les pertes dans la mélasse), P_p — les cendres et Ck — le sucre du jus épuré. L'auteur conseille aux sucreries de remplacer la détermination de la pureté par le dosage conductométrique des cendres pour 100 de sucre ou de matières sèches (pour les jus épurés et les produits).

La II-ième partie du travail traite de la question des cendres dans les jus bruts: jus de betteraves et jus de diffusion, en accentuant l'importance d'un

pareil dosage au point de vue de la caractéristique de la qualité des betteraves et du jus de diffusion. Les chiffres, donnant la teneur en cendres des jus de betteraves de différentes variétés (betteraves riches et betteraves productives), sont dressés dans les Tables II et III. La teneur en cendres est proportionnelle au non-sucre (Fig. 16) et représente une juste mesure de la qualité du jus et de sa valeur technique (Fig. 17).

La III-ième partie comprend l'étude du dosage conductométrique des cendres dans les jus bruts. Les mesures de la conductivité électrique de ces jus, effectuées par l'auteur en collaboration avec M. Werkenthin et T. Pietrzykowski, prouvent, que pour les jus extraits des betteraves par pression ou par digestion aqueuse la conductivité est proportionnelle à la teneur en cendres (Table III, Fig. 19), de même qu'à la quantité totale du non-sucre (Fig. 18 et 20). Le dosage conductométrique des cendres dans les jus de betteraves peut être adopté avec succès pour l'estimation de la valeur technique des betteraves dans les laboratoires de sucrerie et de sélection. Les cendres conductométriques des jus de diffusion semblent aussi donner une juste mesure de la qualité de ces jus (Tables IV, V et VI).

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Mądralin, Czerwiec 1933 r.

VI.

Inż. T.PIETRZYKOWSKI.

Konduktometryczne oznaczanie popiołu.*)

Z licznych badań w dziedzinie analityki cukrowniczej, a zwłaszcza w związku z zagadnieniem melasotwórczości, nietrudno zauważyć, że wśród niecukrów zawartych w produktach cukrowniczych — dużą rolę odgrywają rozpuszczalne sole alkaliczne kwasów organicznych. Można sądzić, że gdyby nie trudności, z jakiemi związane jest oznaczanie tych soli na drodze analizy wagowej, posiadalibyśmy z pewnością nieco inną niż obecnie, a bardziej racjonalną kontrolę chemiczną warsztatu fabrycznego, która pozwoliłaby dokładniej oceniać prawidłowość pracy na poszczególnych stacjach cukrowni.

Dotychczasowa, ogólnie przyjęta, metoda wagowego oznaczania popiołu połączona jest z kłopotliwem zwęglaniem dokładnie odważonej i zadanej kilkunastu kroplami stęż. H_2SO_4 — próbki produktu, a następnie wyżarzaniem do stałej wagi w temperaturze nieprzekraczającej 750° C., — wreszcie ważeniem pozostałości na wadze analitycznej. Brak więc odpowiednich urządzeń, a poza tem dobrej wentylacji, uniemożliwia wprost wykonywanie tych oznaczeń; należy również wziąć pod uwagę, że na wykonanie pojedyńczego oznaczenia potrzeba zbyt dużo czasu, by móc je stale i względnie często przeprowadzać w laboratorjum fabrycznem. Dlatego jako zabieg kontrolujący np. prawidłowość oczyszczania produktów na warsztacie w różnych stadjach przerobu — sposób ten nie był stosowany, a jedynie uciekano się doń przy określaniu tak zw. *rendement* cukrów surowych[1]). Tu należy przypomnieć, że we wzorze rendement popiół, t. zw. węglanowy stanowi wg. ogólnie przyjętej formuły Scheibler'a 9/10 popiołu „siarczanowego"; jednak ten, obowiązujący dotychczas, sposób przeliczania wyników, uzyskiwanych na drodze spopielania z H_2SO_4 — na popiół „węglanowy" jest niesłuszny, o czem niejednokrotnie już pisał i wspominał prof. K. Smoleński.

Dopiero opracowanie metody oznaczania przewodnictwa elektrycznego roztworów cukrowych z umożliwieniem równoczesnego przeliczania przewodnictwa na popiół, przyczyniło się do zwrócenia uwagi na doniosłość tych oznaczeń.

Konduktometrją zainteresowali się cukrownicy już przed 40-tu przeszło laty; w mniej lub więcej udatny sposób starali się tę sprawę

---

*) Odczyt, wygłoszony na Dorocznem Zebraniu Koła Techników Cukrowników w maju 1932 r. Gaz. Cukr., **72,** 1933 r., str. 172.

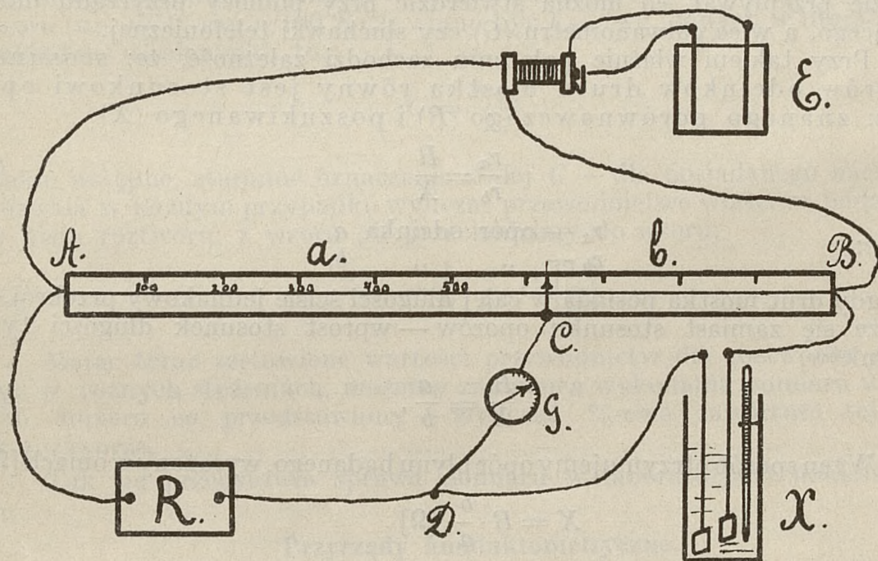
[1]) wg. wzoru: Rd = Polaryzacja — 5 × (Popiół „węglanowy").

rozwiązać niemieccy chemicy E. Reichert i A. Fock oraz angielski H. Main. Teoretyczne wskazania co do opracowania tego tematu zawdzięczamy Svante Arrhenius'owi, zaś właściwe opracowanie dla celów analityki cukrowniczej — E. Langemu (w r. 1910).

Zasada pomiaru i warunki prawidłowego wyboru stężenia roztworu badanego produktu zostały obszerniej omówione w artykule p. t. „Konduktometryczne oznaczanie popiołu w cukrach białych"[1]). Tu zaś chcę te rzeczy tylko w skróceniu przypomnieć, a natomiast bardziej szczegółowo przedstawić, jak się przeprowadza praktycznie właściwy pomiar.

Zasada pomiaru.

Jeśli końce dwu drutów, połączonych z końcówkami źródła prądu, zanurzymy w roztworze dowolnej soli, to obwód prądu zostaje zamknięty: prąd przepływa przez płyn. Wodne roztwory produktów cukrowniczych również przewodzą prąd elektryczny dzięki zawartym w nich solom; wiemy bowiem, że sole w wodnych roztworach zdysocjowane są na tak zw. jony, te zaś w chwili włączenia prądu są przenośnikami energji elektrycznej.



Rys. 21. Schemat urządzenia do oznaczania przewodnictwa elektrycznego roztworów.

Otóż przy pewnem, ustalonem dla danego rodzaju soli, rozcieńczeniu, mianowicie kiedy jest ona całkowicie zdysocjowana, — zdolność przewodzenia jej roztworu, wyrażona w jednostkach przewodnictwa elektrycznego, jest wprost proporcjonalna do zawartości tej soli w roztworze.

Pomiar elektryczny uskutecznia się w prosty sposób przez zastosowanie układu tak zw. mostka Wheatestone'a (rys. 21).

Składowemi częściami tego układu, poza źródłem prądu (akumulator lub bateryjka lampkowa) — są:

cewka Ruhmkorffa,

---

[1]) Gaz. Cukr. **69**, 1931, str. 423 — 436 oraz „Prace C. L. C. w latach 1928 — 31," str. 552.

cienki drut z metalu szlachetnego, dług. 1 *m*, naciągnięty na drewnianą oprawkę i zaopatrzony w milimetrową podziałkę,
opornica wtyczkowa, stanowiąca opór porównawczy (R) i
naczynie do mierzenia przewodnictwa elektrycznego (X), — kształtu cylindrycznego, posiadające umocowane w stałej od siebie odległości dwie blaszki platynowe — elektrody, połączone nazewnątrz z przewodnikami prądu; naczynie wyposażone jest w termometr z podziałką co 0,1° C.

Prąd, płynący z akumulatora (E) przez cewkę Ruhmkorffa[1]), rozgałęzia się w punkcie A w dwu kierunkach: część przechodzi wzdłuż drutu mostka, część zaś przez opornicę o znanym oporze (R), a dalej przez badany roztwór w naczyniu do przewodnictwa (X), poczem prądy te łączą się w punkcie B i wracają wspólnie do akumulatora (E).

W schemacie tym widzimy jeszcze gałąź C-D, łączącą ruchomy kontakt C na drucie mostka z punktem D w gałęzi między włączonemi oporami.

Wiadomem jest, że przy przesuwaniu ruchomego kontaktu C wzdłuż drutu mostka, znajdujemy na nim taki punkt, że w gałęzi C-D prąd nie będzie przepływał, co można stwierdzić przy pomocy przyrządu indykującego, a więc galwanometru (G) czy słuchawki telefonicznej.

Przy takiem właśnie położeniu zachodzi zależność, że: stosunek oporów odcinków drutu mostka równy jest stosunkowi oporów: znanego porównawczego (R) i poszukiwanego (X).

$$\frac{r_a}{r_b} = \frac{R}{X}, \tag{1}$$

gdzie: r_a — opór odcinka a,
r_b — ,, ,, b,

zaś gdy drut mostka posiada w całej długości ściśle jednakowy przekrój,— bierze się zamiast stosunku oporów — wprost stosunek długości tych odcinków.

$$\frac{R}{X} = \frac{a}{b}. \tag{2}$$

W ten sposób otrzymujemy opór płynu badanego, wyrażony w omach [Ω].

$$X = R \cdot \frac{b}{a} \ [\Omega]. \tag{3}$$

Odwrotnością tej wielkości jest przewodnictwo elektryczne:

$$\lambda = \frac{1}{X} = \frac{1}{R} \cdot \frac{a}{b} \left[\frac{1}{\Omega}\right]. \tag{4}$$

Ponieważ woda, używana do przygotowania roztworów, oczywiście destylowana, również przewodzi prąd[2]), należy zawsze oznaczać w ten sam sposób i jej przewodnictwo, a wtedy przewodnictwo poprawione stanowi różnicę:

$$\lambda_{\text{popr.}} = \lambda_{\text{roztw.}} - \lambda_{H_2O}. \tag{5}$$

---

[1]) Cewka Ruhmkorffa zastosowana jest w celu wytworzenia prądu zmiennego, w przeciwnym bowiem razie prąd stały akumulatora powodowałby polaryzację elektrod i uniemożliwiałby wykonanie dokładnego pomiaru.

[2]) Trudno uniknąć znikomych ilości CO_2, NH_3 czy HCl, rozpuszczonych w H_2O, a pochodzących z otaczającego powietrza.

Tu należy wspomnieć, że ważną rzeczą jest wykonywanie pomiarów w jednakowej temperaturze (ogólnie przyjętą jest 20° C), gdyż przewodnictwo zmienia się przeszło o 2% przy zmianie temperatury o 1° C; spółczynniki α do przeliczeń wyników na 20° C wg. wzoru: $\lambda_{20^0} = \lambda_t [1 - \alpha (t - 20)]$ są wprawdzie w literaturze podane, jednak nie należy przekraczać granicy temp. 15 — 25° C.

Przewodnictwo obliczone wg. wzoru (4) zależy od wielkości powierzchni i od odległości elektrod, między któremi przepływa prąd elektryczny przez badany roztwór; charakterystyczną natomiast wielkością jest przewodnictwo właściwe, t. j. przewodnictwo warstwy roztworu o przekroju 1 cm^2 i długości 1 cm. Wielkość tę oblicza się z przewodnictwa zaobserwowanego wg. wzoru:

$$\lambda_{\text{wł.}} = C \cdot \lambda. \qquad (6)$$

Spółczynnik C dla każdego naczynia, zwany jego pojemnością, oznacza się przez określenie wymiaru i odległości elektrod lub jeszcze dokładniej przez oznaczenie w danem naczyniu przewodnictwa roztworu soli, którego przewodnictwo właściwe jest znane; jeśli więc oznaczone przewodnictwo roztworu wyniosło λ, a przewodnictwo właściwe takiego roztworu (np. $n/50$, czy $n/100$ KCl) winno być $\lambda_{\text{wł.}}$ (wg. danych w literaturze, dokładnie ustalonych), to:

$$C = \frac{\lambda_{\text{wł.}}}{\lambda}. \qquad (7)$$

Takie wstępne, staranne oznaczenie stałej C — dla posiadanego naczynia pozwala w każdym przypadku wyliczać przewodnictwo właściwe badanego w niem roztworu; z wzoru (4) przechodzimy do wzoru:

$$\lambda_{\text{wł.}} = \frac{1}{R} \cdot \frac{a}{b} \cdot C \left[\frac{1}{\Omega}\right]. \qquad (8)$$

Mając teraz zestawione wartości przewodnictw dla roztworów danej soli w różnych stężeniach, możemy zapomocą wykonania pomiaru w sposób dopiero co przedstawiony — wyliczać %-ową zawartość tej soli w roztworze.

Tak się przedstawia sprawa pomiaru w laboratorjach naukowych.

Przyrządy konduktometryczne.

Do celów praktycznych przystosowane zostały, po raz pierwszy przed kilku laty, bardzo wygodne przyrządy, których zaletą jest przedewszystkiem łatwość posługiwania się niemi oraz szybkość wykonywania oznaczeń; dzięki uproszczeniu w szczegółach pozwalają one bezpośrednio na skali odczytywać procenty soli, mówiąc zaś o produktach cukrowniczych — procenty popiołu.

Najważniejszemi i już w kilku polskich cukrowniach znanemi są dwa przyrządy: jeden pomysłu Tödta, drugi — Šandery. Centralne Laboratorjum Cukrownicze obok tych dwu posiada jeszcze bardziej precyzyjny przyrząd amerykański marki Leeds - Northrup.

Wszystkie te przyrządy wyskalowane zostały w ten sposób, że dla różnych cukrów surowych różnych rzutów o znanej zawartości popiołu t. zw. węglanowego, rozpuszczalnego, ozna-

czono przewodnictwo elektryczne ich wodnych roztworów o określonem stężeniu. Ułożona w ten sposób tabliczka pozwalała z zaobserwowanego przewodnictwa zbadanego następnie roztworu cukru, przygotowanego w przepisanem dla danego przyrządu stężeniu — odnaleźć % popiołu.

W przyrządach tych mostek Wheatestone'a został zmodyfikowany tak, że w chwili nastawienia na „0" prądu w gałęzi indykującej strzałka ruchomego kontaktu wskazuje już nie długość odcinków drutu mostka, ani nie opór czy też przewodnictwo, a — jak już wyżej wspomniałem — wprost procenty popiołu węglanowego[1]).

Każdy z posiadanych przez Centralne Laboratorjum Cukrownicze przyrządów ma inny wskaźnik zaniku prądu: stary typ Tödta — słuchawki, przyrząd Šandery — indykację optyczną, zaś Leeds - Northrup — galwanometr.

Co do stężeń roztworów, to przyrządy Tödta i Leeds - Northrup zeskalowane są dla roztworów: 5 *gr*, zaś Šandery — 26 *gr* cukru w 100 cm^3 roztworu.

Źródłem prądu w przyrządzie Tödta jest zwykła bateryjka lampkowa, dwa pozostałe przystosowane są do prądu zmiennego z sieci o napięciu 110 volt.

Z pośród wspomnianych przyrządów na wyraźnie mniejszą precyzję pozwala przyrząd Šandery; nie posiada on wcale skali jednostek elektrycznych, a jego indykacja optyczna jest wprawdzie wygodna, lecz zato mniej dokładna. Słuchawki przyrządu Tödta[2]) — zawsze bardzo niewygodne w laboratorjum fabrycznem, dokąd dociera hałas z warsztatu, — są mało odpowiednie, dlatego dr. Tödt zmodyfikował już swój przyrząd tak, że w nowszej konstrukcji zaopatrzony on jest w galwanometr i jest znacznie dokładniejszy i bardziej starannie wykonany; przystosowano go obecnie również do prądu z sieci.

Najbardziej precyzyjnym jest, jak już wspomniałem, przyrząd Leeds - Northrup, pozwalający odrazu odczytywać *przewodnictwo właściwe;* dołączona doń tablica zawiera zestawienie przewodnictw właściwych i odpowiadających im %-ów popiołu w cukrach — w granicach od 0 do 3%.

Przystosowanie przyrządów do prądu zmiennego o określonem napięciu nie jest zbyt korzystne, gdyż nie wszędzie i nie zawsze można odpowiednim dla danego przyrządu prądem rozporządzać; dlatego najbardziej odpowiednim byłby przyrząd z galwanometrem i możliwie rozległą skalą omową, ale zasilany prądem z suchej bateryjki lub z akumulatora[3]); wtedy byłby uniwersalnym, dającym się zastosować i do badań naukowych i do oznaczeń w fabryce — w uniezależnieniu od instalacji elektrycznej[4]).

---

[1]) Przyrząd Leeds & Northrup ma tylko skalę w odwrotnych megomach (1 megom = 10^6 omów).

[2]) do przyrządu tego dołączona jest—wprawdzie mało dokładna—skala omowa.

[3]) przez cewkę Ruhmkorffa.

[4]) Firmy, które dostarczają wspomniane przyrządy, (Tödta—Ströhlein & Co, G. m. b. H. Braunschweig, Fabrik chemischer Apparate, Niemcy; Šandery — Dr. Pleskot et Cie, Praga, Czechosłowacja; Leeds & Northrup — Philadelphia 4901, Stenton Avenue, U. S. A.) wysyłają je wraz z dokładnym opisem sposobu posługiwania się niemi; przyrząd Šandery opisany jest poza tem w książce p. t. „*Cukrovarnicka analityka*" — Ing. V. Sázavsky'ego i Dr. Ing. K. Šandery (str. 150—162). Bliższemi informacjami, dotyczącemi wymienionych przyrządów, chętnie może służyć Centralne Laboratorjum Cukrownicze.

Wykonanie pomiarów.

Oznaczenie zapomocą każdego z tych przyrządów wykonuje się następująco:

po przygotowaniu roztworu badanego produktu oznacza się przewodnictwo resp. popiół w wodzie użytej do sporządzenia wspomnianego roztworu: wodą tą przemywa się kilkakrotnie naczynie do mierzenia przewodnictwa wraz z elektrodami i termometrem, poczem po nalaniu jej do odpowiedniego znaczka i po włączeniu prądu — nastawia się przyrząd na ,,punkt zerowy'' i na skali odczytuje się t. zw. popiół w wodzie[1];

następnie po wylaniu wody i po dwukrotnem przepłókaniu[2]) naczynia przygotowanym roztworem, napełnia się nim naczynie i w ten sam sposób oznacza popiół w badanym produkcie. Podczas każdego z tych pomiarów najodpowiedniej jest utrzymywać temperaturę 20° C, co obserwuje się na termometrze stale zanurzonym w sąsiedztwie elektrod[3]).

Odpowiedź w %-ach popiołu t. zw. ,,węglanowego'' otrzymujemy jako różnicę: popiół $_{\text{roztw., } 20^\circ C.}$ — popiół $_{H_2O, \, 20^\circ C.}$

Przy pewnej wprawie całkowite oznaczenie, począwszy od pobrania próbki — do zapisania wyniku w dzienniku laboratoryjnym włącznie — zabiera około 15 minut czasu.

Należy podkreślić, że konduktometryczne oznaczenia pozwalają osiągać dokładność znacznie przewyższającą dokładność metody wagowego oznaczania popiołu, zwłaszcza jeżeli chodzi o produkty wysokiej czystości, jak cukry białe i rafinowane, zawierające np. około 0,01% popiołu.

Wspomniałem już przy omawianiu skalowania przyrządów, że popiół oznaczany konduktometrycznie jest popiołem rozpuszczalnym (taki jest tylko zdysocjowanym); tu muszę wyraźnie zwrócić uwagę, że oznaczanie popiołu rozpuszczalnego jest najbardziej racjonalne, gdyż popiół ten, — jak to stwierdzają różne badania — składający się przeważnie z soli alkaljów, w głównej zaś mierze z soli potasowych, — najwięcej utrudnia krystalizację, działając melasotwórczo[4]).

Zastosowanie konduktometrji nie kończy się na oznaczaniu popiołu w cukrach surowych; metodą tą można oznaczać popiół we wszystkich produktach cukrowniczych, a więc: w sokach, poczynając od surowego aż do gęstego włącznie, klarówkach, cukrzycach, odciekach, melasie, a także w cukrach białych i produktach rafinerskich.

Przy produktach o wysokiej czystości, a więc zawierających minimalne ilości popiołu trzeba jedynie używać do rozpuszczania próbki cukru możliwie czystej, t. j. źle przewodzącej wody, a taką łatwo jest

---

[1]) lub przewodnictwo właściwe w przyrządzie Leeds-Northrup.

[2]) dwa razy w zupełności wystarcza.

[3]) Przyrządy Sandery i Leeds-Northrup posiadają dodatkowe zeskalowane opory, kompensujące odchylenia temperatur, jednak i tutaj nie należy zbytnio odbiegać od 20°C.

[4]) Wiemy np. że o ile stosunek ogólnej ilości niecukrów do popiołu w melasach różnego pochodzenia jest niejednakowy, o tyle stosunek cukru do popiołu rozpuszczalnego w dobrych z technologicznego punktu widzenia, a więc w należycie wyzyskanych melasach, ulega nieznacznym wahaniom, wynosząc około 5; stąd też wywodzi się wzór do obliczania rendement.

przygotować z dobrej wody destylowanej przez wygotowanie jej w ciągu 20 — 30 minut, a następnie szybkie ostudzenie przy zabezpieczeniu od wpływu CO_2, NH_3 czy HCl z powietrza[1]); dla otrzymania pewniejszych rezultatów, wskazanem jest tu również przy posługiwaniu się przyrządami Tödta i Leeds - Northrup do przygotowania roztworu brać odważkę cukru 2, a nawet 3 razy większą od normalnie przepisanej dla danego przyrządu, a odczytany i poprawiony wynik — zmniejszyć w odpowiednim stosunku, t. j. podzielić przez 2 lub 3. Przyrządy Tödta i Leeds - Northrup posiadają skale, odpowiadające %%-om popiołu od 0 do 3%, to znaczy, że przy przepisanem dla tych przyrządów stężeniu roztworu (5 *gr*/100 *cm*³), można oznaczyć popiół w produkcie zawierającym go conajwyżej 3%; dlatego przy produktach o niższej czystości, a więc cukrzycach dalszych rzutów, odciekach i melasie, zawierających popiołu powyżej 3 aż do 12 %, wprowadza się pewną modyfikację przepisu; przedewszystkiem przygotowuje się wówczas roztwór o 2, 3, 4, lub nawet 5-krotnie mniejszem stężeniu od przepisanego, co pozwala wtedy na bezpośredni odczyt na skali przyrządu; odczytany wynik, zwiększony 2, 3, 4, czy 5-krotnie, dawałby nam poszukiwany % popiołu, gdyby nie istniał tu jeszcze inny wpływ, którego nie można pominąć; mianowicie, skale przyrządów, przewidziane dla roztworów 5 *gr* cukrów surowych w 100 *cm*³, a więc roztworów, zawierających od 4,5 do 5 *gr* sacharozy w 100 *cm*³—nie dają bezpośrednio zawartości popiołu dla roztworów o innem stężeniu sacharozy, a więc np. takich, jakie zaproponowane są przy oznaczaniu popiołu w produktach o niższej czystości. Wpływ sacharozy na przewodnictwo soli[2]), zawartych w roztworze jest tu mniejszy od wpływu, jaki został uwzględniony przy opracowaniu skali dla cukrów surowych, zatem wyniki bezpośrednio obliczane byłyby za duże, dlatego wprowadzać wtedy należy poprawki[3]); wg. Tödta poprawka ta dla melasu wynosi 8%. Najlepiej wyjaśni to przykład: melasu odważamy 5 *gr* do 500 *cm*³ i po oznaczeniu „popiołu" oraz po odjęciu poprawki na wodę — odejmuje się jeszcze 8%, a otrzymana liczba, pomnożona przez 5, daje nam % popiołu „węglanowego" w melasie.

Dla produktów pośrednich, a więc cukrzyc dalszych rzutów oraz odcieków byłoby wskazanem ustalić sobie — w zależności od ich czystości— poprawki, jakie należy odejmować od bezpośrednich wskazań przyrządu.

Dla zorjentowania się co do odważki, jaką należy zastosować, i co do poprawki, którą należałoby wprowadzać, może posłużyć umieszczona poniżej tablica, którą proponuję posługiwać się przy wykonywaniu oznaczeń przyrządami Tödta lub Leeds - Northrup.

---

[1]) Wody takiej nie należy przygotowywać w większej ilości na zapas gdyż szybko traci ona własności wody „elektrolitycznej".

[2]) Pierwszym, który oznaczał wpływ dodanej sacharozy na zmniejszanie się przewodnictwa elektrycznego roztworów soli, był Svante Arrhenius, on też pierwszy sformułował go matematycznie; sprawa ta obszerniej omówiona została w cytowanym już wyżej artykule w Gaz. Cukr., **69**, 1931, str. 423. oraz w „Pracach C. L. C. w latach 1928 — 31," str. 552

[3]) Zasadniczo poprawki, uwzględniające wpływ sacharozy należałoby wprowadzać i przy stosowaniu większych odważek od przepisanej dla omawianych przyrządów (5 *gr*/100 *cm*³), np. przy analizie cukrów białych i rafinad, ale ze względu na rząd otrzymywanych wartości (znikome ilości popiołu) — poprawki te można pominąć.

Zestawienie odważek, stosowanych w konduktometrycznych oznaczeniach popiołu w różnych produktach (rubr. 2), oraz spółczynników do przeliczania odczytanych na skali wyników na % popiołu w produkcie.

	1	2	3	
	% popiołu „węglanow." na 100 *Bx*.	Odważka do oznaczenia przyrządem Tödta lub L.-N.	Poprawiony odczyt mnożyć przez	uwzgl. poprawkę
Rafinady i cukry białe	do 0.04	10 *gr*/100 *cm*³	½	+10%
Cukry surowe . .	0.5 — 1.0	5 *gr*/100 *cm*³	1	—
Mączki dalsz. rzut.	0.7 — 2.0	,,	1	—
Soki rzadkie i gęste; klarówki . . .	1.2 — 2.0	$\frac{100}{Bx} \times$ $\times 5\ gr/100\ cm^3$	$\frac{Bx}{100}$	—
Cukrzyce I . . .	1.0 — 2.0	5 *gr*/100 *cm*³	1	—
Cukrzyce II . . .	3.0 — 4.0	5 *gr*/200 *cm*³	2	— 5%
Cukrzyce III . . .	6.0 — 8.0	5 *gr*/400 *cm*³	4	— 7%
Melasy	11.0 — 14.0	5 *gr*/500 *cm*³	5	— 8%

Ostatnia rubryka powyższej tablicy podaje sposób obliczenia % popiołu „węglanowego" wprost w produkcie (nie na 100 Bx); wynik ten otrzymujemy, mnożąc odczyt, zmniejszony o poprawkę dla wody, — przez stosunek stężenia roztworu przepisanego dla przyrządu (5 *gr*/100 *cm*³) do stężenia zastosowanego oraz odejmując poprawkę dla produktów o większej zawartości popiołu (o mniejszej zawartości sacharozy, aniżeli 5 *gr*/100 *cm*³). Soków rzadkich i gęstych oraz klarówek odważa się wg. Tödta 5 *gr* s. s. (a więc $\frac{100}{Bx} . 5\,gr$) do 100 *cm*³ roztworu, co uwidocznione jest również w tablicy.

Popiół, obliczony w % na produkt, możemy, mnożąc przez $\frac{100}{Bx}$, przedstawić każdorazowo w % popiołu na suchą substancję produktu[1]).

Zastosowanie konduktometrji do kontroli fabrykacji.

Nasuwa się pytanie, jakie produkty należałoby w czasie fabrykacji systematycznie analizować, korzystając z usług konduktometrji.

Otóż kontrolę tę powinno się zastosować do soków rzadkich po II ewentualnie III saturacji: byłoby to szybką wskazówką orjentacyjną co do efektu oczyszczenia; oznaczanie popiołu w soku gęstym, idącym na gotowanie I cukrzycy, zastąpiłoby również z powodzeniem określanie

---

[1]) Wyniki w ten sposób podawane są najbardziej odpowiednie do zestawień porównawczych.

czystości, wymagające bez porównania więcej czasu, a niedające zbyt dokładnych wyników.

Chcąc zresztą wyrażać jakość produktów w utartych dotąd jednostkach można i to osiągnąć: wiemy, że stosunek ilości niecukrów organicznych do popiołu był już niejednokrotnie oznaczany i wynosi — w ostatnich przynajmniej latach — dla produktów polskich cukrowni: **1,8** do **2,0**[1]. przyjmując zatem okrągło **2,** możemy przez odjęcie od 100 — trzykrotnej zawartości popiołu przeliczonego na 100 s. s., czyli przez odjęcie ogólnej ilości niecukrów, — przejść każdorazowo do „czystości”[2]).

Następnie wskazanem jest zastosowanie konduktometrji przy ocenie cukrzyc, zwłaszcza cukrzycy ostatniego rzutu podczas przebywania jej w krystalizatorach: porównywanie zmian popiołu w syropie międzykryształowym z poszczególnych mieszadeł ułatwiłoby kontrolę krystalizacji, przeważnie dość zaniedbaną, a polegającą na regulowaniu temperatury i gęstości (rozrzedzanie wodą lub odpowiednim odciekiem) wg. danych laboratoryjnych co do czystości odwirowanej próbki syropu.

Poza tem dotychczasowe obliczanie wydajności cukru z cukrzyc[3]), wymagające kilku oznaczeń Bx'a i polaryzacji, można wg. Šandery uprościć przez oznaczanie popiołu w cukrzycy i odcieku: wtedy

$$\text{wydajność} = \frac{\text{popiół}_{\text{odc.}} - \text{popiół}_{\text{cukrz.}}}{\text{popiół}_{\text{odc.}}} . 100\,\%;$$

wzór ten, słuszny oczywiście tylko w przypadku nierozrzedzania cukrzycy, został przez Šanderę wypróbowany w jednej z czeskich cukrowni.

Jako uzupełnienie chemicznej kontroli melasu godnem również zalecenia jest: oznaczanie jego rendement wprost jako:

Polaryz. — 5 × Popiół konduktometr.

Szybkie to określenie, stale wykonywane, oświetla kwestję najlepszego wyczerpania cukru podczas krystalizacji końcowej cukrzycy[4]).

W innych przypadkach, dzięki osiągalnej precyzji, popiół konduktometrycznie oznaczony, ściślej charakteryzuje dany produkt, niż np. czystość; najlepiej to daje się zauważyć przy oznaczaniu istotnej wartości produktów rafinerskich, a więc ulepów: zabiałowego, rafinadowego, kostkowego, których dotychczasowa ocena wg. li tylko czystości jest stanowczo niewystarczająca; oznaczenia Bx'a i polaryzacji — w celu przejścia do czystości — są, mimo największej staranności, znacznie mniej dokładne: niełatwo jest osiągnąć dokładność $0{,}1^0$ czystości, natomiast nietrudno jest oznaczyć popiół konduktometrycznie z dokładnością do 0,001%.

---

[1]) Spółczynnik ten w latach suchych wzrasta, co wielokrotnie stwierdził prof. K. Smoleński.

[2]) np. sokowi gęstemu o zawartości 1,5% popiołu na 100 s. s. odpowiadałaby czystość: 100 — 3 × 1,5 = 95.5.

[3]) wg. wzorów Hulla-Suchomela, Schneider'a czy Neumann'a.

[4]) Doświadczenia takie przerobił z kilkunastu melasami p. W. Rosiński w cukrowni „Horodenka”, o czem podawał już w Gaz. Cukr. **69,** str. 287—290.

Inne zastosowania konduktometrji.

W pewnych przypadkach, gdy zależy na szybkiej ocenie produktu, a jednocześnie nie można go mieć w większej ilości, może konduktometrja oddać duże usługi; z takim problemem spotkaliśmy się podczas analitycznej selekcji buraków. Poza dotychczasową jednostronną oceną tylko wg. cukrowości jest tu bardzo wskazane dla racjonalniejszej klasyfikacji materjału buraczanego — konduktometryczne oznaczanie popiołu; określanie zaś czystości w zwykły sposób już ze względu na liczbę oznaczeń oraz niedostateczność materjału — jest w tym przypadku nie do pomyślenia.

Wreszcie w związku z konduktometrją istnieje wiele innych projektów, często już wypróbowanych, że wspomnę tu: o badaniu wód, zasilających fabrykę, na zawartość rozpuszczalnych zanieczyszczeń, o możliwości ustalania granic korzystnego wysładzania krajanki, o oznaczaniu popiołu w soku dyfuzyjnym, o próbach zastąpienia lub korzystnego uzupełnienia oznaczeń alkaliczności soków saturacyjnych — przez automatyczne urządzenie do określania przewodnictwa elektrycznego wprost na warsztacie i. t. d.

Reasumując, dochodzimy do wyraźnego wniosku, że ze względu na **szybkość** i **dużą dokładność pomiarów** oraz **wielostronność** zastosowań, poza tem dzięki niejednokrotnie niezastąpionej charakterystyce produktów, jaką zdobywa się przy pomocy **konduktometrji**, metoda ta powinna całkowicie zastąpić sposób spopielania chemicznego i rozpowszechnić się we wszystkich cukrowniach i rafinerjach polskich.

Na zakończenie składam Panu Profesorowi K. Smoleńskiemu podziękowanie za cenne wskazówki, jakich udzielał mi w czasie opracowywania niniejszego tematu.

STRESZCZENIE.

We wstępie podany jest krótki zarys rozwoju konduktometrycznej metody oznaczania popiołu w produktach cukrowniczych oraz krytyczna ocena wagowego sposobu oznaczania popiołu przez spopielanie z kwasem siarkowym. Następnie wyłożone są teoretyczne zasady konduktometrycznej metody oznaczania popiołu (Rys. 21) oraz opisane zasady konstrukcji stosowanych do tego celu przyrządów a. m.: przyrządów Šandery, Tödta i Leeds - Northrup. Wymienione przyrządy posiada Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Na podstawie praktyki konduktometrycznego oznaczania popiołu w produktach cukrowniczych za pomocą każdego z wymienionych przyrządów autor dochodzi do wniosku, że najbardziej precyzyjny jest przyrząd Leeds - Northrup, zaopatrzony w galwanometr i przystosowany do prądu zmiennego z sieci.

Zkolei autor opisuje szczegółowo sposób wykonania pomiaru i omawia sposób wprowadzania poprawki w przypadkach stosowania do oznaczeń różnych stężeń roztworów badanych.

Następnie rozpatrzona jest skala możliwości zastosowania konduktometrycznej metody do kontroli fabrykacji. Autor dowodzi, że popiół, oznaczony tą metodą o wiele ściślej charakteryzuje pewne produkty cukrownicze, aniżeli tak zw. „czystość” (np. przy produktach rafinerskich)

— a ze względu na możność osiągnięcia znacznej dokładności pomiaru oraz ze względu na prostotę i szybkość wykonania pomiaru metoda ta winna zastąpić oznaczanie popiołu drogą spopielania.

W zakończeniu autor mówi o innych projektach zastosowania konduktometrji częściowo już wypróbowanych a. m.: o badaniu wód zasilających fabrykę, o możliwości ustalenia granic korzystnego wysładzania krajanki, o oznaczaniu popiołu w sokach dyfuzyjnych, o zastąpieniu, ewentualnie uzupełnieniu oznaczania alkaliczności soków saturacyjnych, wreszcie o zastosowaniu konduktometrji do selekcji buraków.

T. PIETRZYKOWSKI.
Ingénieur.

Le dosage conductométrique des cendres.

Résumé.

L'auteur donne un précis du développement de la méthode conductométrique, appliquée au dosage des cendres dans les produits de sucrerie, et fait un jugement critique de la méthode de dosage par pesée (incinération avec acide sulfurique). L'auteur expose ensuite les principes théoriques du dosage conductométrique des cendres (Fig. 21) et les principes de la construction des appareils de mesure, notamment des conductomètres de Šandera, de Tödt et de Leeds - Northrup. Le Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise est en possession de ces appareils. En se basant sur son expérience avec chacun de ces conductomètres, qu'il appliqua au dosage des cendres dans les produits de sucrerie, l'auteur vient à la conclusion que les indications de l'appareil Leeds - Northrup sont les plus fidèles et les plus exactes; cet appareil est muni d'un galvanomètre, il est adapté au courant alternatif des réseaux d'éclairage.

L'auteur décrit ensuite en détail le procédé à suivre pour effectuer le dosage des cendres et le mode d'introduire les corrections nécessaires en cas que les solutions employées aient différentes concentrations.

La possibilité et la portée de l'application des mesures conductométriques au contrôle de la fabrication constituent le sujet de la partie suivante de l'article. L'auteur affirme, que la caractéristique de certains produits de sucrerie, obtenue par le dosage conductométrique des cendres, est souvent plus précise et plus juste que l'estimation fondée sur la pureté (par exemple pour les produits de raffinerie). En tenant compte de la simplicité, de la vitesse et de la haute précision, avec lesquelles les mesures conductométriques peuvent être effectuées, on devrait remplacer l'ancienne méthode d'incinération par la nouvelle méthode conductométrique. L'auteur s'arrête sur d'autres possibilités de l'application des mesures conductométriques (quelques-unes ont déjà été essayées), par exemple pour le contrôle des eaux d'alimentation des sucreries, pour trouver l'épuisement le plus avantageux des cossettes, pour le dosage des cendres dans le jus de diffusion, pour remplacer ou pour compléter la détermination de l'alcalinité des jus de carbonatation et enfin dans le travail de sélection.

LITERATURA.

a) *dotycząca metod i przyrządów do oznaczania przewodnictwa elektrycznego.*

1. M. Centnerszwer i W. Świętosławski. Podręcznik do ćwiczeń z chemji fizycznej, termochemji i elektrochemji.
2. L. Michaelis. Praktikum der physikalischen Chemie.
3. F. Kohlrausch, L. Holborn. Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der wässerigen Lösungen.
4. Artur Stähler. Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie. III. Bd.
5. Kurt Arndt. Handbuch der physikalisch-chemischen Technik.
6. Ostwald Luther. Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen.
7. Paul Walden. Das Leitvermögen der Lösungen.

b) *dotycząca przewodnictwa elektrycznego roztworów produktów cukrowniczych.*

1. Svante Arrhenius. Über die Änderung des elektrischen Leitungs-Vermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters. Zeitschr. Ph. Ch. IX. 1892, 487.
2. E. Reichert. Zeit. Ver. deut. Zuckerind. 1889, s. 432.
3. Landolt. Zeit. Ver. deut. Zuckerind. 1889, s. 637.
4. A. Fock. Zeit. Ver. deut. Zuckerind. 1889, s. 710.
5. H. Main. Zeit. Ver. deut. Zuckerind. 1909. s. 783.
6. A. E. Lange. Das elektrische Leitvermögen unreiner Zuckerlösungen und die Verwendung desselben zur Aschebestimmung in Zuckerfabriksprodukten. Zeit. Ver. deut. Zuckerind. 1910, s. 359.
7. H. Lundén. Centr. Zuckerind. 1925, s. 204.
8. H. Lundén. Zeit. Ver. deut. Zuckerind. 1925, s. 763.
9. F. Tödt. Deut. Zuckerind. 1924, str. 1549.
10. F. Tödt. Zeit. Ver. deut. Zuckerind. 1925, s. 429.
11. L. Kayser. Zeit. Ver. deut. Zuckerind. 1926, s. 369.
12. H. Lundén. Zeit. Ver. deut. Zuckerind. 1926, s. 510.
13. K. Šandera. Ein neuer Apparat zur elektrischen Aschenbestimmung in Zuckerfabrikskontrolle. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **51,** 1926/27, s. 205.
14. K. Šandera. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **51,** 1926/27, s. 603.
15. K. Šandera, B. Zimmermann. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep., **52,** 1927/28, s. 405.
16. K. Šandera. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **53,** 1928/29, s. 149.
17. O. Spengler, F. Tödt. Zeit. Ver. deut. Zuckerind. **78,** 1928, s. 1.
18. Vl. Staněk, K. Šandera. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **53,** 1928/29, s. 129.
19. K. Šandera. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **53,** 1928/29, s. 1, 149, 155. 341, 378,
20. K. Šandera, J. Schatz. Saturation als konduktometrische Titration. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **53,** 1928/29, s. 373.
21. Vl. Preininger. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **53,** 1928/29, s. 617.
22. V. Netuka. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **53,** 1928/29, s. 134.
23. K. Šandera, Vl. Preininger. Konduktometrische Bestimmung der Abnahme der Salze in Zuckerlösungen bei der Saturation. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **54,** 1929/30, s. 247.
24. K. Šandera. Konduktometrische Bestimmung der Kristallmenge in Füllmassen. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **54,** 1929/30, s. 361.

25. K. Šandera. Fortschritte der phisikalischen Chemie in der Zuckerfabrikation in den Jahren 1927/28. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **54**, 1929/30, s. 205.

26. V. Konn. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **54**, 1929/30, s. 325.

27. K. Šandera, Vl. Preininger. Das konduktometrische Bild der Saturationsbeendigung beim Übersaturieren. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **55**, 1930/31. s. 115.

28. K. Šandera. Bemerkungen zur Methodik der konduktometrischen Analytik in der Zuckerfabrikation. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **55**, 1930/31, s. 90.

29. O. Spengler, F. Tödt. Die fortlaufende Alkalitätanzeige bei der Saturation von Rübenzuckersäften durch Registrierung der Leitfähigkeit. Zeit. Ver. deut. Zuckerind. **81**, 1931, s. 1.

30. J. Pucherna. Zur Frage der Anwendbarkeit der konduktometrischen Methoden zur offiziellen Aschebestimmung in Rohzuckern. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **55**, 1930/31, s. 205.

31. K. Šandera. Das Problem der einheitlichen Methodik der konduktometrischen Salz- (Asche-) Bestimmung in Rohzucker. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **55**, 1930/31, s. 199, 215.

32. K. Smoleński i T. Pietrzykowski. Konduktometryczne oznaczanie popiołu w cukrach białych, Gaz. Cukr., **69**, 1931 r., s. 423 oraz ,,Prace C. L. C. w latach 1928/31 s. 552.

VII.

Inż. A. MŁYNARSKI.

Oznaczanie zabarwienia.*)

Jednym z zasadniczych warunków produkowania pięknego, białego cukru konsumcyjnego jest krystalizowanie go z soku gęstego o wysokim spółczynniku czystości, niskiem zabarwieniu i małej zawartości mętów. Zabarwienie i mętność soków wywierają silny wpływ na wygląd kryształów sacharozy, gdyż kryształy te mają zdolność adsorbowania, t. j. zbierania na swej powierzchni, ciał barwnych i zawiesin. Zależnie od charakteru ciał barwnych, są one silniej lub słabiej adsorbowane i w różnym stopniu wpływają na zabarwienie kryształów. Ciała barwne, zebrane na powierzchni kryształów, utrudniają ich narastanie, hamując przez to szybkość krystalizacji; prócz tego kryształ taki, nawet po najdokładniejszem odwirowaniu syropu międzykryształowego i zmyciu go ze ścianek przez zabielanie wodą i parą, pozostaje wewnątrz zabarwiony. Krystalizacja sacharozy z roztworów mętnych powoduje małą przezroczystość kryształów i matowy ich wygląd. Środkiem zaradczym, mogącym wpłynąć na poprawę wyglądu cukru konsumcyjnego, jest dobre odmęcanie i obniżanie zabarwienia produktów cukrowniczych.

Koniecznem więc jest: 1) prowadzenie pracy w ten sposób, aby do minimum obniżyć wpływ czynników, wywołujących wzrost zabarwienia soków, 2) zastosowanie środków odbarwiających i oczyszczających soki i wreszcie 3) ścisła kontrola zabarwień na wszystkich prawie stacjach warsztatu cukrowniczego.

I.

Liczne prace chemików-cukrowników szły w kierunku poznania **istoty ciał barwnych,** zawartych w produktach cukrowniczych, a to w celu skutecznej walki z niemi. Na podstawie dotychczasowych badań, ciała barwne, zawarte w soku gęstym i cukrzycy I-szej, można podzielić na trzy zasadnicze grupy.

---

*) Odczyt, wygłoszony na Dorocznem Zebraniu Koła Techników Cukrowników w maju 1932 r. Gaz. Cukr., **72.** 1933 r., str. 375, 400.

1. Resztka ciał barwnych z soku dyfuzyjnego, które nie zostały usunięte do końca przez działanie defeko-saturacji. Ciała te powstają w soku dyfuzyjnym, jako produkt enzymatycznego utlenienia bezbarwnej, niepoznanej dotychczas, substancji pierwotnej, zawartej w soku buraczanym. Przebieg tego utleniania łatwo zaobserwować na soku wyciśniętym z buraka. Sok początkowo prawie bezbarwny, pozostawiony na powietrzu, szybko ciemnieje. Produkt tego utleniania zostaje prawie całkowicie usunięty przez sumaryczne działanie defekacji i saturacji, jednakże nieznaczna część tego barwnika przechodzi dalej i wywiera wpływ na zabarwienie dalszych produktów cukrowniczych. Obecność w sokach tego barwnika szczególniej daje się odczuć przy niedostatecznej dawce wapna na defekacji.

2. Druga grupa ciał barwnych — to barwnik naturalny, zawarty w miąższu buraczanym. Barwnik ten, o odcieniu żółtym, w pewnej ilości przechodzi do soku dyfuzyjnego i pozostaje w dalszych sokach, w małym stopniu ulegając działaniu defeko-saturacji.

3. Do grupy trzeciej należą ciała barwne, powstałe przez działanie wysokiej temperatury na soki. Są to produkty rozkładu sacharozy i cukrów niższych, oraz kondensacji tych produktów rozkładu z aminokwasami. Większa zawartość cukru przemienionego w soku dyfuzyjnym, przy wysokiem *pH* soków na defekacji i saturacji I, powoduje pod wpływem temperatury silne ciemnienie soków. Tej grupie ciał barwnych należy przypisać główną część zabarwienia soków i produktów cukrowniczych.

Ponieważ większość ciał barwnych, zawartych w produktach cukrowniczych, ostatecznie przechodzi do melasu, zabarwienie jego może być sprawdzianem ogólnej ilości ciał barwnych, wprowadzonych z burakiem, lub wytworzonych na warsztacie fabrycznym. To też badania nad ciałami barwnemi dotyczyły w pierwszym rzędzie melasu, w którym zawartość ich wynosi ok. 1%. Stwierdzono, że 80% ciał barwnych, zawartych w melasie, to ciała wytworzone w czasie produkcji, poczynając od soku rzadkiego do końca warsztatu.

Czeskiemu chemikowi Staněk'owi udało się wyodrębnić z melasu substancję barwną o charakterze kwasowym i wybitnie intensywnem zabarwieniu. Substancję tę nazwał Staněk kwasem fuskazynowym. Według niego jest to główna substancja barwna produktów cukrowniczych.

Dużo światła na istotę ciał barwnych melasu rzuciły badania inż. A. Brodowskiego, wykonane pod kierunkiem prof. Smoleńskiego. Inż. Brodowski otrzymał z melasu koloidalne ciała barwne o bardzo silnym stopniu zabarwienia. Są to koloidy nieodwracalne, t. zn. nierozpuszczalne w wodzie, o charakterze kwasowym, lub amfoterycznym, o znacznej zawartości azotu. 0,5%-owy roztwór jednego z tych ciał koloidalnych posiada zabarwienie takie samo, jak nierozcieńczony melas. Wg. inż. Brodowskiego 70% zabarwienia melasu jest uzależnione od obecności tego koloidu. Badania spektrofotometryczne, przeprowadzone nad wyodrębnionemi koloidami, wykazały obecność ciał barwnych o dwóch zasadniczych tonach zabarwienia: 1. Ciała barwne o przeważnie żółtem zabarwieniu — są produktami słabej względnie kondensacji i tworzą się już w sokach rzadkich. 2. Ciała barwne bardziej czerwono-fiołkowe — są produktami daleko posuniętej kondensacji i tworzą się głównie w warnikach przy długotrwałem silnem przegrzaniu roztworu.

Szwedzki chemik Lundén, w wyniku badań spektofotometrycznych, dzieli ciała barwne produktów cukrowniczych na dwie grupy:

1. Bardziej żółte, które nazwał „karmelowemi".
2. O odcieniu fiołkowym, nazwane przezeń „ametystowemi". Te ostatnie, według Lundén'a, są bardziej szkodliwe, gdyż mocno są adsorbowane przez kryształy sacharozy.

Sprawa istoty ciał barwnych, zawartych w produktach cukrowniczych, nie jest jeszcze daleko posunięta i wymaga wielu badań, któreby dokładniej tę kwestję wyświetliły. W każdym razie, na podstawie dotychczasowych prac, da się stwierdzić z całą pewnością, że są to ciała powstałe głównie na warsztacie w czasie produkcji, wielce złożone, o naturze koloidalnej, zawierające dużo azotu.

Dokładniej natomiast zbadany został **wpływ czynników, powodujących zwiększenie zabarwienia** produktów na warsztacie cukrowniczym. Zasadniczemi czynnikami są: **temperatura** i **czas** grzania soków. Jak wyżej było powiedziane, wyższa temperatura w wysokim stopniu sprzyja tworzeniu się barwnych produktów rozkładu oraz kondensacji sacharozy i pewnych niecukrów. Należy więc unikać ogrzewania soków do wyższej temperatury i dłuższego utrzymywania ich w wyższej temperaturze. Najwyższa granica temperatur, do jakich grzeje się soki, nie powinna przekraczać 125 — 130°C, a nawet ogrzewania bez koniecznej potrzeby powyżej 100° należy unikać. Bardzo ważnym czynnikiem, wpływającym na stopień zabarwienia, a ściśle związanym z czynnikiem czasu, jest **szybkość cyrkulacji soków.** Soki, grzane nawet do temperatury poniżej 100°, ale, wskutek zbyt powolnej cyrkulacji, zmuszone do długiego czasu stykania się z elementami ogrzewania, wykazują silny wzrost zabarwienia.

Sposób roboty na defekacji i saturacji bardzo silnie odbija się na stopniu zabarwienia produktów dalszych. W ostatnich czasach stwierdzono, że najlepsze wyniki co do oczyszczenia i odbarwienia soków na defekacji, otrzymuje się przy zastosowaniu t. zw. defekacji wstępnej. Co do ilości wapna dodawanego na defekacji, ustalono jako wystarczającą ilość 1,5% — 2,0%, licząc na przerobione buraki. Przy przerobie nadpsutych buraków cyfrę tę należy zwiększyć. Kwestja alkaliczności, do której soki należy saturować na I-ej saturacji, była przedmiotem licznych badań i prób. Ostatnio utrzymuje się pogląd, że optymalną alkalicznością jest 0,06 — 0,08% *CaO*, odpowiadająca $pH = $ ok. 11,0. Soki takie są lepiej odbarwione i szybciej się sączą na błotniarkach, aniżeli soki o wyższej alkaliczności. Przy dalszym spadku alkaliczności szybkość cedzenia wzrasta, ale jednocześnie z powodu przesaturowania następuje pociemnienie soku.

Znaczny wzrost zabarwienia soków następuje na stacji wyparnej. Wpływ różnych czynników na wzrost zabarwienia badany był w obszernych pracach Linsbauer'a, Saillard'a, oraz w Polsce przez inż. B. Nowakowskiego. Główną rolę odgrywają dwa zasadnicze czynniki: czas i temperatura. Z temi czynnikami wiąże się sprawa odpowiedniej szybkości cyrkulacji soków, wielkości powierzchni ogrzewalnych, a nawet sposobu łączenia poszczególnych korpusów wyparki.

W warnikach następuje dalszy wzrost zabarwienia. Wskutek dużej lepkości syropów i małej ruchliwości cukrzyc cyrkulacja ich w warnikach jest mała — łatwo więc powstaje niebezpieczeństwo miejscowego przegrzewania i powstawania produktów rozkładu sacharozy. Szczególniej

groźne jest to w czasie gotowania cukrzycy II i III, gdzie czas gotowania jest długi.

Na zabarwienie cukrzycy I-ej składa się: z jednej strony zabarwienie soku gęstego, otrzymanego bezpośrednio z soku buraczanego, a z drugiej strony — zabarwienie klarówki, dodanej na II-giej saturacji, lub do soku gęstego. 2/3 całej ilości cukrzycy I-ej otrzymuje się z soku gęstego, 1/3 z klarówek. Jeśli zabarwienie soku gęstego po dodaniu klarówki wynosi 30° St, to 50% tego zabarwienia pochodzi od właściwego soku gęstego o zabarwieniu około 15° St, a 50% od klarówki o zabarwieniu około 50° St. Widać z tego, jak wielki wpływ na zabarwienie soków gęstych i cukrzyc wywiera zabarwienie klarówek, które waha się w cukrowniach polskich w bardzo szerokich granicach od 50 — 150° St. Stopień zabarwienia klarówek zależny jest od wielu czynników: od sposobu gotowania cukrzyc dalszych rzutów, od sposobu krystalizacji cukrzycy trzeciej w mieszadłach i od sposobu wirowania cukrzyc. Mączka III zanieczyszczona jest zwykle melasem, który po sklarowaniu mączki wprowadza się znów na warsztat wraz z licznemi ciałami barwnemi. Klarówki można dość łatwo odbarwiać przez proces defekacji i saturacji lub przez działanie węgli aktywowanych.

Na podstawie analiz produktów szeregu cukrowni polskich prof. Smoleński podaje przeciętne cyfry zabarwień tych produktów, jako pewne „normy", którym odpowiadać winna przeciętnie dobra robota na warsztacie:

Sok I saturacji	nie wyżej		8° St/100 *Bx*
Sok II sat. bez klarówki	,,	,,	10° St/100 *Bx*
Sok II sat. z klarówką	,,	,,	20° St/100 *Bx*
Sok gęsty bez klarówki	,,	,,	20° St/100 *Bx*
Sok gęsty z klarówką	,,	,,	30° St/100 *Bx*
Klarówka	,,	,,	50° St/100 *Bx*.

Zabarwienie soków cukrowniczych daje się wydatnie obniżyć przez stosowanie szeregu środków, których działanie polega na zjawiskach chemicznych lub fizycznych.

Ogólnie znanym i stosowanym w cukrownictwie **środkiem odbarwiającym** jest wapno. Już na defekacji, pod wpływem działania wapna, zostają w większości usunięte z soku najciemniejsze ciała barwne. Saturacja dwutlenkiem węgla ma rolę uzupełniającą. Łączne działanie odbarwiające defeko-saturacji jest fizyczne i chemiczne. W dawniejszych czasach w cukrowniach i w rafinerjach stosowano do odbarwiania syropów węgle kostne, które jednakże w powojennych latach ustępują miejsca węglom roślinnym t. zw. aktywowanym. Działanie tych węgli jest czysto fizyczne i polega na adsorpcji, t. j. zdolności zbierania i skupiania na swej powierzchni cząsteczek ciał barwnych. Stosuje się je w cukrowniach do odbarwiania soków rzadkich, gęstych i klarówek. Stosowane są również w cukrownictwie środki odbarwiające, działające czysto chemicznie. Do nich należą hydrosulfity i dwutlenek siarki.

II.

Do **oznaczania stopnia zabarwienia** soków i produktów cukrowniczych stosuje się obecnie dwie metody. Jedna z nich, dawniejsza, polega na porównywaniu zabarwienia roztworu ciała barwnego z barwnemi ,,wzorcami", których zabarwienie wyrażone jest w pewnych jednostkach. Zabarwienie badane określa się w stosunku do zabarwienia wzorcowego. Jako ,,wzorce" służą roztwory barwne, lub szkła zabarwione. Druga metoda, którą przed paru laty zaczęto stosować w cukrownictwie, oparta jest na prawach optyki, dotyczących absorpcji światła, przechodzącego przez ciało barwne. Metoda ta polega na oznaczeniu dla roztworu barwnego t. zw. spółczynników gaszenia światła (ekstynkcji) przy pomocy spektrofotometru.

Na metodzie porównywania badanych zabarwień ze ,,wzorcami" oparte jest oznaczanie zabarwienia zapomocą znanego ogólnie *barwomierza Stammer'a.* ,,Wzorcem" w tym aparacie jest barwne szkiełko o barwie t. zw. ,,normalnej". Oprócz ,,normalnego" szkła Stammer'a, w celu porównywania roztworów słabo zabarwionych, istnieją szkła ,,½ i ¼-normalne". Jeżeli przy szkle ,,normalnem" wysokość warstwy roztworu badanego, odpowiadająca barwie tego szkła, wynosi 100 *mm*, wówczas natężenie zabarwienia roztworu równe jest 1^0 St. Ogólnie, przy zastosowaniu szkiełka normalnego, zabarwienie danego roztworu (b) da się wyrazić wzorem:

$$b = \frac{100}{n}\ {}^0St,$$

gdzie n oznacza wysokość warstwy roztworu, wyrażoną w milimetrach.

Przy szkle ,,$^1/_2$ normalnem" $b = \frac{100}{2n}$

Przy szkle ,,2 normalnem" $b = \frac{2.100}{n}$

Kontrola zabarwienia produktów cukrowniczych, w czasie biegu fabrykacji, ma na celu zwykle stwierdzenie nie bezwzględnego zabarwienia danego produktu, lecz zmian zabarwienia (wzrostu, czy spadku), jakie zachodzą w czasie procesów fabrykacyjnych. Dlatego też korzyści, płynące z oznaczenia zabarwienia, wtedy będą istotne, gdy: 1. wyeliminujemy z wielkości, wyrażającej zabarwienie, rozcieńczenie produktów cukrowniczych w różnych fazach fabrykacyjnych i 2. zabarwienie wyrażać będziemy w jeden i ten sam umówiony sposób. Uwzględniając powyższe, oraz biorąc pod uwagę pojęcie zabarwienia, przez które rozumiemy zawartość substancji barwnej w określonej objętości, dochodzimy do pojęcia zabarwienia, obliczonego na 100^0 *Bx* w 100 cm^3. Stąd też dochodzimy do ogólnego wzoru obliczenia zabarwienia w stopniach Stammer'a na 100^0 *Bx* dla produktów stałych, półstałych lub ciekłych, silnie zabarwionych, których zabarwienie nie da się bezpośrednio oznaczać:

$$B_1 = \frac{100 \,.\, 100 \,.\, 100}{n \,.\, A \,.\, Bx} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

gdzie n — oznacza liczbę milimetrów, odczytaną na skali barwomierza; A — odważkę produktu w *gr*, rozpuszczoną w wodzie w kolbce miarowej na 100 cm^3; *Bx* — zawartość substancji suchej w produkcie.

W przypadku, gdy mamy do czynienia z sokami słabo zabarwionemi, zabarwienie oznaczać można bezpośrednio, i wtedy do przeliczania wyników na 100^0 $Bx/100$ cm^3 stosujemy wzór następujący, będący modyfikacją poprzedniego:

$$B_2 = \frac{100 \, . \, 100}{n \, . \, d \, . \, Bx} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

gdzie d — gęstość badanego soku według *Bx'a* z tablicy Domke'go[1]). Jak widzimy, wzór ten różni się od (1) tem, że zamiast wyrazu A, — oznaczającego odważkę produktu, wchodzi wyraz 100 . d, który daje nam wagę 100 cm^3 soku. Przy sposobności podkreślić należy, że do obliczenia zabarwienia soków jasnych często stosowany bywa, zamiast właściwego wzoru (2), błędny wzór:

$$\frac{100 \, . \, 100}{n \, . \, Bx},$$

niezgodny z omówionem wyżej założeniem sposobu wyrażania zabarwienia.

W pewnych przypadkach przy oznaczaniu zabarwień można rozcieńczać płynne produkty objętościowo i wtedy — w zależności od tego, czy produkt był przed rozcieńczeniem odważany i rozpuszczany w wodzie, czy też bezpośrednio był rozcieńczony, — do obliczenia stosujemy podane wyżej wzory, uwzględniając stopień rozcieńczenia, np. jeżeli rozcieńczyliśmy produkt wodą a-krotnie[2]), to wzory powyższe będą miały postać następującą:

$$B_1 = \frac{100 \, . \, 100 \, . \, 100 \, . \, a}{n \, . \, A \, . \, Bx}, \text{ lub } B_2 = \frac{100 \, . \, 100 \, . \, a}{n \, . \, d \, . \, Bx}$$

Przykłady na obliczanie zabarwienia, w stopniach Stammer'a, na 100^0 Bx produktu w 100 cm^3.

1. Sok rzadki, o $Bx = 16{,}0$ i $d = 1{,}065$ dał w barwomierzu $n = 73{,}3$ *mm*.

$$B_2 = \frac{100 \, . \, 100}{n \, . \, d \, . \, Bx} = \frac{100 \, . \, 100}{73{,}3 \, . \, 1{,}065 \, . \, 16{,}0} = 8^0 \text{ St.}$$

2. Sok gęsty, o $Bx = 60{,}0$. Odważka $A = 10$ *gr*, rozpuszczona do 100 cm^3, dała $n = 66{,}6$ *mm*.

$$B_1 = \frac{100 \, . \, 100 \, . \, 100}{n \, . \, A \, . \, Bx} = \frac{100 \, . \, 100 \, . \, 100}{66{,}6 \, . \, 10 \, . \, 60{,}0} = 25^0 \text{ St.}$$

3. Klarówka, o $Bx = 70{,}0$. Po odważeniu $A = 20$ *gr* klarówki i rozpuszczeniu w wodzie do 100 cm^3, roztwór ten okazał się zbyt ciemny; rozcieńczono go więc objętościowo 5-ciokrotnie ($a = 5$), t. zn. na jedną objętość początkowego roztworu dodano 4 objętości wody; odczytano wtedy na skali 59,5 *mm*.

$$B_1 = \frac{100 \, . \, 100 \, . \, 100 \, . \, a}{n \, . \, A \, . \, Bx} = \frac{100 \, . \, 100 \, . \, 100 \, . \, 5}{59{,}5 \, . \, 20 \, . \, 70{,}0} = 60^0 \text{ St}$$

Oznaczając zabarwienie, przy pomocy kolorymetru Stammer'a, należy zwrócić uwagę na cały szereg czynników, które wpływają na dokładność pomiarów.

---

[1]) Tablica Nr. 2 w „Przepisach do kontroli fabrykacji w cukrowniach i rafinerjach".

[2]) t. zn. 1 objętość produktu + (a—1) objętości wody.

1. Mętność badanych roztworów. Roztwory, przeznaczone do badania, powinny być możliwie całkowicie pozbawione mętów. W tym celu należy przesączać roztwory przez ścisłe sączki analityczne. W razie obecności mętów w roztworze otrzymuje się wyniki pomiarów za wysokie, gdyż oprócz zwykłego zjawiska pochłaniania światła przez roztwór, zachodzą zjawiska świetlne wtórne, jak odbicie i rozproszenie światła przez męty. Obecność mętów nadaje roztworowi szarawy odcień, który trudno porównać z barwą szkiełka Stammer'a.

2. Niejednakowa intensywność oświetlenia płytki barwomierza. Korzystanie ze światła dziennego nie jest naogół wskazane, gdyż natężenie tego światła jest różne, w zależności od pory dnia i pogody. Najlepiej w celu oświetlenia płytki stosować lampę elektryczną ze szkła mlecznego. Lampa taka znajdować się musi w stałej odległości i położeniu w stosunku do płytki kolorymetru. Ważną sprawą jest też osiągnięcie takiego oświetlenia płytki, aby oba pola widzenia w okularze kolorymetru, po wyjęciu szkiełka Stammer'a, nie różniły się siłą światła. Osiąga się to przez prawidłowe ustawienie lampy; można też w tym celu stosować odpowiednie ,,diafragmy'', których przysłanianie pozwala wyrównać oświetlenie obu pól widzenia.

3. Nowonabyte szkiełka Stammer'a należy sprawdzać ze wzorcowemi, których normalność nie ulega wątpliwości. Najlepiej przesłać szkiełka swoje w celu sprawdzenia do C. L. C., które jest w posiadaniu pewnych wzorców i ma możność sprawdzenia ich na drodze spektrofotometrycznej.

Ostatnio w Czeskim Instytucie Cukrowniczym opracowana została metoda sprawdzania szkiełek Stammerowskich pewnym roztworem o znanem zabarwieniu. Roztwór taki sporządza się przez rozpuszczenie w wodzie destylowanej do 100 cm^3:

1,000 *gr.* $NiSO_4 (NH_4)_2 SO_4 . 6 H_2O$

1,200 *gr.* $CoSO_4 (NH_4)_2 SO_4 . 6 H_2O$

0,019 *gr.* $K_2Cr_2O_7$.

Zabarwienie w ten sposób otrzymanego roztworu odpowiada 5^0 Stammer'a. W kolorymetrze, w którym umieszczone jest ,,normalne'' szkło, jeden stopień Stammer'a odpowiadać winien 20 *mm* warstwie wyżej opisanej cieczy.

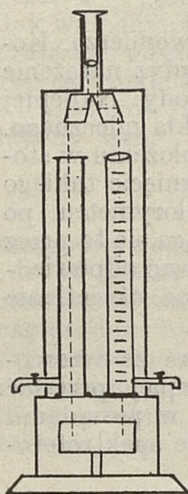
4. Różnica pomiędzy zabarwieniem szkieł ,,normalnych'' i ,,½ normalnych'' jest nieduża — łatwo je pomylić. Aby uniknąć omyłek co do wartości tych szkiełek, wskazane jest przechowywać je w osobnych pudełkach, zaopatrzonych w odpowiednie napisy.

Dokładność pomiaru zabarwienia zapomocą barwomierza Stammer'a, przy uwzględnieniu wyliczonych powyżej ostrożności, jest zupełnie wystarczająca dla celów kontroli fabrycznej. Jeśli chodzi jednakże o bardziej ścisłe oznaczenia, szczególniej dla roztworów o małym stopniu zabarwienia, jak to ma miejsce np. przy roztworach cukru białego lub wyższych produktów rafinerskich, wady tej metody występują jaskrawo.

Do wad tych należą:

1. Brak gwarancji co do niezmiennej jednowartości szkieł Stammer'a.
2. Niezgodność barwy szkiełka z barwą badanego roztworu.
3. Niemożność ścisłej oceny odcienia zabarwienia.

Do kolorymetrów, opartych na metodzie porównywania zabarwienia badanego roztworu ze „wzorcami", należy jeszcze kolorymetr Duboscque'a. W aparacie tym wzorcem jest roztwór barwny o znanem stężeniu ciała barwnego. Próby C. L. C. zastosowania tego kolorymetru do oznaczania zabarwienia roztworów cukrów białych nie dały pożądanego wyniku, wskutek trudności dobrania substancji wzorcowej o tem samem odcieniu zabarwienia, co roztwory cukrów białych.



Rys. 22. Kalorymetr Hehner'a.

Prostszym kolorymetrem, opartym również na zasadzie porównania zabarwień, badanego roztworu i roztworu wzorcowego, jest kolorymetr Hehner'a, który ze względu na prostotę konstrukcji, łatwość użycia i taniość znalazł szerokie zastosowanie w chemji analitycznej do ilościowych oznaczeń kolorymetrycznych, np. żelaza, amonjaku i t. p.

Barwomierz ten przedstawiony jest schematycznie na załączonym rysunku 22. Główną częścią przyrządu są dwa cylindry z podziałkami, wstawione do drewnianej skrzynki. Cylindry te zaopatrzone są u dołu w rurki szklane z kranikami.

Do jednego z cylindrów nalewa się roztwór wzorcowy o znanem stężeniu ciał barwnych, do drugiego roztwór badany. Światło pada na cylindry z roztworami od dołu, po odbiciu od białej płytki. Po przejściu przez roztwory światło pada na dwa pryzmaty, które skierowują obie wiązki światła do okularu przyrządu. Przez odlewanie roztworów z cylindrów dochodzi się wreszie do takich poziomów, przy których pole widzenia w okularze, w obydwóch połowach, jest jednakowo intensywnie zabarwione. Wysokości warstw obu roztworów odczytuje się na podziałkach cylindrów. Zabarwienia roztworów są odwrotnie proporcjonalne do wysokości słupów roztworów. Jeżeli wysokość dla badanego roztworu wynosi h_1, dla wzorcowego (o zabarwieniu b_2) — h_2, to zabarwienie badanego roztworu b_1:

$$b_1 = b_2 \times \frac{h_2}{h_1}.$$

Kolorymetrem tym można się posługiwać przy oznaczaniu zabarwienia cukrów białych, dla których $B < 1^0$ St. W tym celu należy porównać zabarwienie danego cukru z zabarwieniem cukru gorszego o znanem zabarwieniu (np. 2 — 3^0 St). Obydwa roztwory należy przyrządzić w jednakowem stężeniu (50^0 *Bx*) i odcedzić przez dobry sączek analityczny.

Większość wyżej wskazanych wad metody Stammer'a usunięta jest we wprowadzonej niedawno **spektrofotometrycznej metodzie** oznaczania zabarwień. Metoda ta polega na oznaczaniu t. zw. spółczynnika ekstynkcji, który jest pewną funkcją stosunku energji świetlnej, padającej na warstwę ciała barwnego przezroczystego, do energji świetlnej przepuszczonej przez to ciało. Wiemy, że światło białe jest mieszaniną wielu promieniowań jednorodnych, różnej barwy, czyli różnej długości fali (λ). Zwykle odróżnia się siedem barw zasadniczych: fiołkową, błękitną, niebieską, zieloną, żółtą, pomarańczową i czerwoną. Długości fal świetlnych dla tych barw wahają się od 400 (dla fiołkowej) do 760 $m\mu$[1]) (dla czerwonej).

[1]) Długości fal świetlnych wyraża się w $m\mu$ t. j. w miljonowych częściach milimetra.

Jeśli na przezroczyste ciało barwne pada promień światła białego, wówczas promień ten po przejściu przez to ciało, zostaje osłabiony w swej intensywności i zabarwiony tak samo, jak ciało barwne. Rozumiemy to w ten sposób, że ciało barwne pochłonęło z przechodzącego światła białego części barwne, dopełniające do barwy tego ciała. Dopełniającemi się barwami nazywamy takie, które po zmieszaniu dają barwę białą. Istnieje cała skala dopełniających się barw.

Np.: Dopełniającemi się są barwy:
czerwona i zielona,
pomarańczowa i niebieska,
żółta i błękitna,
zielono-żółta i fiołkowa.

W przypadku, gdy mamy do czynienia z roztworem produktu cukrowniczego, w zabarwieniu którego przeważa barwa żółta, roztwór ten z przechodzącego światła białego pochłania głównie promienie o barwie błękitnej, jako dopełniającej do barwy żółtej.

Promień światła białego, przepuszczony przez ten roztwór, będzie zabarwiony na żółto. Jeśli teraz na taki roztwór skieruje się promień światła jednobarwnego (monochromatycznego), t. zn. światła o fali tylko jednej długości, wówczas intensywność tego promienia zostaje osłabiona; najbardziej osłabione będą promienie błękitne, najmniej żółte.

Istnieje zależność: $J = J_0 . 10^{-\alpha d}$, gdzie J_0 oznacza energję padającego promienia światła,

J — energję przepuszczonego promienia światła,
d — grubość w *cm* warstwy ciała pochłaniającego,
α — spółczynnik ekstynkcji.

Stąd spółczynnik ekstynkcji (gaszenia):

$$\alpha = \frac{1}{d} \log_{10} \frac{J_0}{J}$$

Zasada ogólna pomiaru spółczynników ekstynkcji polega na porównaniu natężeń dwóch wiązek świetlnych, z których jedna została przepuszczona przez środowisko badane, a więc dzięki absorpcji osłabła w swej intensywności. Osłabienie to zależne jest od barwy środowiska badanego oraz od długości fali światła pochłanianego. Porównanie intensywności tych dwu wiązek przeprowadza się dla różnych części widma świetlnego.

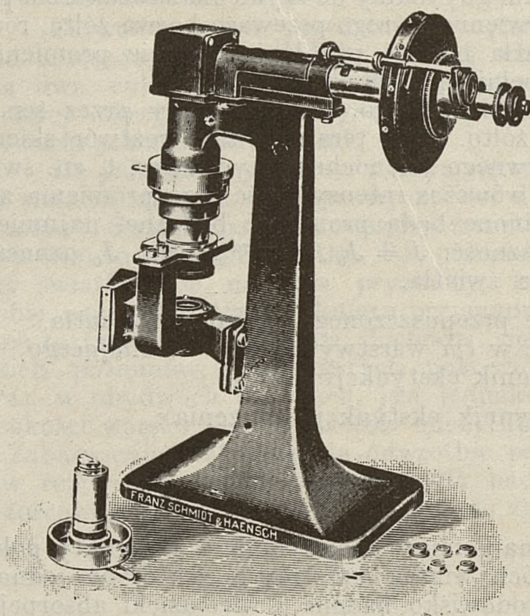
Przyrządy optyczne, służące do doświadczalnego oznaczania spółczynników ekstynkcji, noszą nazwę **spektrofotometrów.** Optyka tych przyrządów musi być zestawiona w ten sposób, aby umożliwiała: rozszczepienie światła na części składowe, o różnej długości fali, rozdzielenie światła na dwie wiązki — badaną i porównawczą, oraz stwierdzenie równości natężeń tych wiązek, względnie określenie ich wzajemnego stosunku.

Istnieje cały szereg spektrofotometrów najrozmaitszej budowy. Do badań naukowych, w pracowniach fizycznych, używa się najczęściej spektrofotometru König'a - Martens'a.

Przyrząd ten, pomimo wielkiej precyzyjności i dokładności jaką pozwala osiągnąć, nie znalazł zastosowania na warsztacie fabrycznym, ze względu na swą skomplikowaną konstrukcję oraz duży okres czasu, potrzebnego do przeprowadzenia pomiarów. Dlatego Dr. Fr. Hoffmann z Berlińskiego Instytutu Cukrowniczego skonstruowała

aparat, który będąc oparty na metodzie „König'a - Martens'a", pozwala na znacznie uproszczoną i przyśpieszoną pracę. Przyrząd ten fabrykowany jest przez firmę berlińską Schmidt i Haensch w dwóch modelach: jeden z nich, bardziej skomplikowany, zaopatrzony jest w specjalny monochromator, pozwalający przeprowadzać pomiary spółczynnika ekstynkcji w dowolnej części widma. Drugi model, bardziej uproszczony i tańszy, zamiast monochromatora posiada komplet szklanych barwnych filtrów: niebieski, zielony i czerwony.

Na rys. 23 przedstawiony jest w ogólnym widoku, spektrofotometr Fr. Hoffmann *prostszego typu* (z filtrami barwnemi). Z lewej strony, obok aparatu, pokazany jest walec szklany, służący do otrzymywania w cieczy warstwy określonej grubości. Składa się on ze szklanej części,



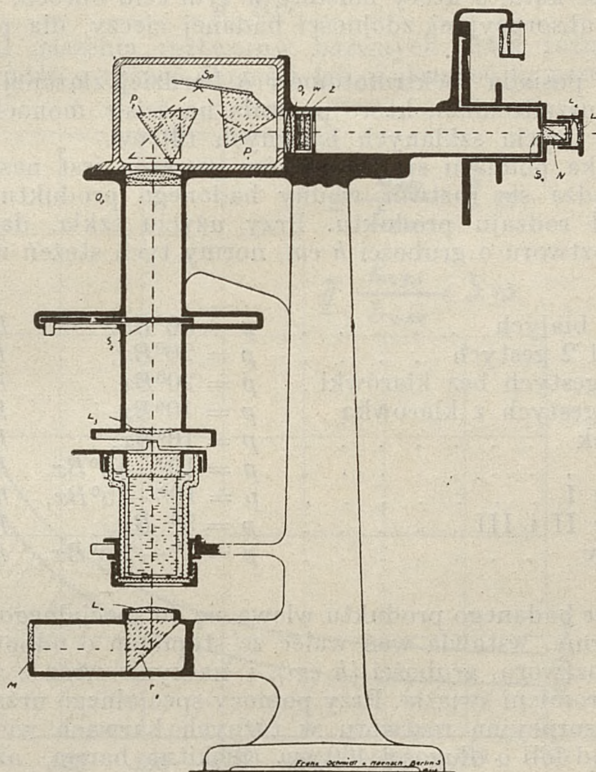
Rys. 23. Spektrofotometr Fr. Hoffmann.

zamocowanej w metalicznej oprawie. Oprawa ta służy jednocześnie jako pokrywka dla szklanego naczynia z cieczą badaną. Naczynie to po napełnieniu cieczą badaną i wstawieniu weń walca szklanego, umieszcza się na drodze biegu promieni świetlnych. W badanej cieczy powstają dwie, blisko do siebie przylegające, warstwy cieczy, o różnej grubości. Różnica w grubości tych warstw równa jest wysokości szklanego stopnia, naklejonego na walec zanurzony w badanej cieczy. Do każdego aparatu dołączony jest komplet szklanych walców o różnej wysokości naklejonego stopnia. Wysokość tych stopni waha się od 1 do 50 *mm*. Daje to możność wybrania najbardziej odpowiedniej grubości warstwy cieczy badanej, zależnej od intensywności zabarwienia tej ostatniej. Walec szklany zanurza się w ten sposób do badanego roztworu, aby w płaszczyźnie rozdzielającej grubszą warstwę cieczy od cieńszej, leżała oś

symetrji przyrządu. W czasie przeprowadzania pomiaru, niezbędna jest zmiana położenia warstw cieczy, względem płaszczyzny symetrji. Zmiana ta daje się uskutecznić przez obrót pogrążonego walca o 180°, przy pomocy krótkiego ramienia, zamocowanego na metalowej oprawie walca.

Na rys. 23 z prawej strony aparatu widzimy szkiełka barwne (filtry), które łatwo dają się nakładać na okular przyrządu.

Na rys. 24 przedstawiony jest podłużny przekrój przez optykę aparatu. Zasadniczą częścią, służącą do przeprowadzenia pomiaru jest układ pryzma-



Rys. 24. Przekrój przez optykę spektrofotometru.

tów P_1SpP_2. Na rys. 24 widoczny jest bieg tylko jednej wiązki promieni, druga wiązka biegnie poza płaszczyzną rysunku. Jako źródło światła służy t. zw. kula Ulbrich'a (nieuwidoczniona na rysunku). Jest to metalowa kula, pokryta wewnątrz białą farbą. W ściance tej kuli znajduje się okrągły otwór, przykryty płytką ze szkła mlecznego. Po obydwóch stronach tego otworu umieszczone są dwie lampki automobilowe. Kulę Ulbricha zamocowuje się bezpośrednio na aparacie. Dzięki temu otrzymuje się stałe położenie źródła światła w stosunku do wszystkich pozostałych części przyrządu. Światło wchodzi do aparatu przez okienko M i odbija się prostopadle do góry w pryzmacie P_3. Przy pomocy układu soczewek L_4 tworzą się dwie równoległe wiązki świetlne, które w dalszym swym biegu przechodzą przez niejednakowej grubości warstwy cieczy badanej. Obie wiązki zostają następnie zbliżone przy pomocy układu soczewek L_3 i prze-

chodzą przez szczelinę S_2 do właściwej pomiarowej części aparatu, zasadniczemi elementami której są pryzmaty P_1 i P_2 oraz t. zw. pryzmat Wollaston'a, *W*, w którym obie wiązki zostają spolaryzowane w płaszczyznach nawzajem do siebie prostopadłych. Obserwator widzi w okularze pole widzenia, rozdzielone na dwie połowy o niejednakowej intensywności oświetlenia. Przez obrót nikola *N* wyrównuje się intensywność oświetlenia obu połówek pola widzenia, przyczem osłabia się intensywność tej wiązki, która przechodzi przez krótszą warstwę badanej cieczy.

Wielkość kąta, o który musimy w tym celu obrócić analizator, daje nam miarę absorpcyjnej zdolności badanej cieczy, dla promieni tej czy innej barwy.

C. L. C. posiada spektrofotometr o bardziej złożonej konstrukcji, ze specjalnem urządzeniem, które pozwala na ścisłe monochromatyzowanie światła bez użycia szklanych barwnych filtrów.

Metodyka pomiaru spółczynników gaszenia jest następująca:

Przyrządza się roztwór wodny badanego produktu, o stężeniu *p*, zależnem od rodzaju produktu. Przy użyciu szkła, dającego warstwę badanego roztworu o grubości *h cm*, normy tych stężeń mogą być następujące:

dla cukrów białych	$p = 50^0 Bx$,	$h = 5{,}0$ *cm*,
soków 1/2 gęstych	$p = 20^0 Bx$,	$h = 1{,}0$ *cm*,
soków gęstych bez klarówki .	$p = 20^0 Bx$,	$h = 1{,}0$ *cm*,
soków gęstych z klarówką .	$p = 10^0 Bx$,	$h = 1{,}0$ *cm*,
klarówek	$p = 10^0 Bx$,	$h = 1{,}0$ *cm*,
mączek	$p = 10^0—15^0 Bx$,	$h = 1{,}0$ *cm*,
cukrzyc I	$p = 10^0—15^0 Bx$,	$h = 1{,}0$ *cm*,
cukrzyc II i III	$p = 5^0\ Bx$,	$h = 1{,}0$ *cm*,
melasów	$p = 1^0—2{,}5^0 Bx$,	$h = 1{,}0$ *cm*.

Roztwór badanego produktu wlewa się do specjalnego, wspomnianego wyżej naczynia, wstawia weń walec ze stopniem o odpowiedniej, do zabarwienia roztworu, grubości (*h cm*), i naczynie wraz z walcem wstawia się w bieg promieni światła. Przy pomocy specjalnego urządzenia bada się zdolność absorpcyjną roztworu w różnych barwach widma świetlnego, począwszy od fali o długości 460 $m\mu$ (błękitna barwa) aż do fali 760 $m\mu$ (czerwona barwa), robiąc oznaczenia np. co 40 $m\mu$. Ażeby uniezależnić się od błędów punktu zerowego, dla każdej długości fali przeprowadza się dwa pomiary: jeden pomiar w ten sposób, że ustawia się np. dłuższą warstwę roztworu badanego przed lewą połową aparatu, cieńszą przed prawą i odczytuje, potrzebny do zrównania zabarwienia obu połówek pola widzenia w okularze, kąt skręcenia analizatora β_1; drugi pomiar — po przekręceniu walca szklanego o 180^0 względem osi symetrji aparatu. W ten sposób zmienia się położenie warstw cieczy badanej względem osi symetrji. Obecnie dłuższa warstwa roztworu znajdzie się przed prawą połową aparatu, cieńsza przed lewą. Znowu przesuwa się analizator, aż do zrównania oświetlenia obu połówek pola widzenia i odczytuje się kąt skręcenia β_2. Odczytawszy obydwa kąty skręcenia β_1 i β_2, oblicza się spółczynnik ekstynkcji dla danej długości fali ze wzoru:

$$\alpha = \frac{\lg \operatorname{tg} \beta_1 - \lg \operatorname{tg} \beta_2}{h},$$

gdzie *h* — wysokość warstwy pochłaniającej w *cm*.

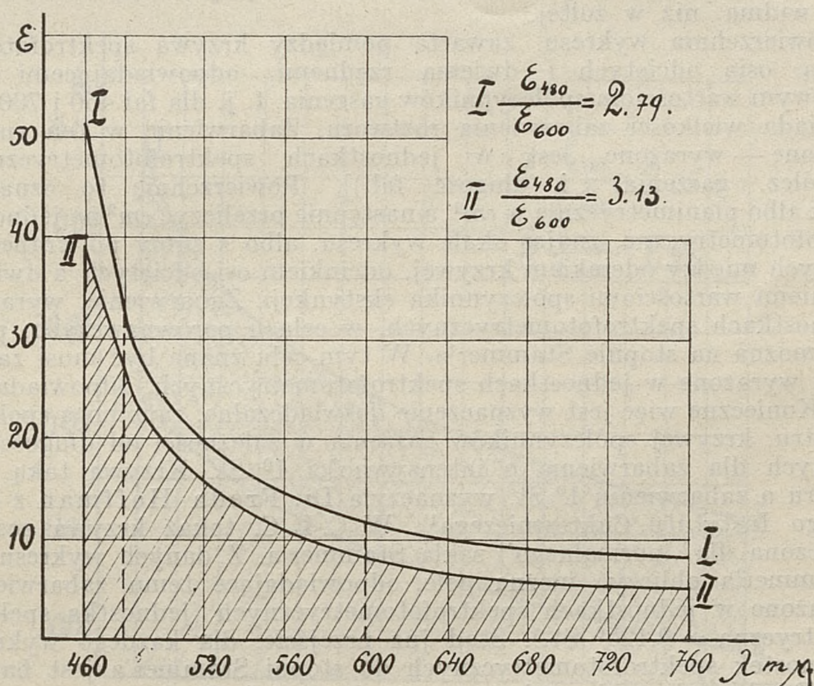
W powyższy sposób wyrażony spółczynnik gaszenia (α) dla danej długości fali, przelicza się na $100^0 Bx$ w 100 cm^3, korzystając z podobnych wzorów, jak i przy odpowiedniem przeliczaniu zabarwienia wyrażonego w stopniach Stammer'a:

$$E = \frac{\alpha \cdot 100 \cdot 100}{A \cdot Bx}$$

lub

$$E = \frac{\alpha \cdot 100}{d \cdot Bx}$$

Spółczynniki gaszenia roztworów barwnych mają różne wartości dla promieni światła o różnej długości fali. Zależność tę przedstawia się



Rys. 25. Krzywe zabarwienia dwóch melasów.

graficznie (Rys. 25). Punkty na osi odciętych odpowiadają długościom fal świetlnych, w których robione były pomiary spółczynnika gaszenia. Długości tych fal wahają się od 460 do 760 $m\mu$ i odpowiadają kolejno barwom: błękitnej, niebieskiej, zielonej, żółtej, pomarańczowej i czerwonej. Na osi rzędnych odłożone są w pewnej skali wartości oznaczonych spółczynników gaszenia E, po przeliczeniu na $100^0 Bx/100\ cm^3$ badanego produktu. Z położenia i kształtu krzywej, otrzymanej przez połączenie punktów odpowiadających wartościom spółczynnika gaszenia, dla różnych długości fal świetlnych, sądzić można o charakterze barwnym roztworu, t. j. o jego stopniu zabarwienia i o odcieniu barwy. W roztworach produktów cukrowniczych przeważa barwa żółta, a więc spółczynnik gaszenia dla tych roztworów największą wartość mieć będzie dla promieni barwy błękitnej (460 $m\mu$), gdyż barwa ta jest dopełniającą do żółtej. Zbliżając się dalej do fali, odpowiadającej żółtej barwie (ok. 600 $m\mu$), i posuwając się dalej

zauważymy zmniejszenie się wartości spółczynnika gaszenia, co jest zrozumiałe, gdyż roztwory produktów cukrowniczych są najwięcej przepuszczalne dla promieni o barwie zbliżonej do żółtej i pomarańczowej.

Charakterystyczną liczbą dla każdej krzywej spektrofotometrycznej jest stosunek wartości spółczynników ekstynkcji dla dwóch fal o różnej długości. Zwykle oblicza się stosunek E_{480} do E_{600}. Iloraz ten wyznacza t. zw. stromość krzywej. Na rys. 25 przedstawione są krzywe spektrofotometryczne dla dwóch melasów. Dla krzywej I stosunek $E\frac{480}{600}$ wynosi 2,79, dla krzywej II—3,13. Wartości tych stosunków wskazują, że krzywa II jest bardziej stroma, aniżeli I, t. zn. że melas II ma bardziej żółty odcień barwy, gdyż pochłania stosunkowo więcej światła w niebieskiej części widma, niż w żółtej.

Powierzchnia wykresu, zawarta pomiędzy krzywą spektrofotometryczną, osią odciętych i dwiema rzędnemi, odpowiadającemi dwu krańcowym wartościom spółczynników gaszenia, t. j. dla fal 460 i 760 $m\mu$, odpowiada wielkości zabarwienia roztworu. Zabarwienie w ten sposób oznaczone — wyrażone jest w jednostkach spektrofotometrycznych [E (spółcz. gaszenia) $\times$ λ (długość fali)]. Powierzchnię tę oznaczyć można: albo planimetrycznie w cm^2, a następnie przeliczyć cm^2 na jednostki spektrofotometryczne, znając skalę wykresu, albo z sumy pól trapezów, zawartych między odcinkiem krzywej, odcinkiem osi odciętych, a dwiema sąsiedniemi wartościami spółczynnika ekstynkcji. Zabarwienie, wyrażone w jednostkach spektrofotometrycznych, w celach porównawczych, przeliczyć można na stopnie Stammer'a. W tym celu znane być musi zabarwienie, wyrażone w jednostkach spektrofotometrycznych, odpowiadające 1^0 St. Konieczne więc jest wyznaczenie doświadczalne, zapomocą spektrofotometru, krzywej spółczynników gaszenia w zależności od długości fal świetlnych dla zabarwienia o intensywności 1^0 St. Krzywą taką, dla roztworu o zabarwieniu 1^0 St. wyznaczyła Dr. Freda Hoffman z Berlińskiego Instytutu Cukrowniczego[1]). W C. L. C. także krzywa została wyznaczona dla „normalnego" szkła Stammer'a. Z danych wykresu dla 1^0 Stammer'a obliczyć można pole, odpowiadające temu zabarwieniu, a wyrażone w jednostkach spektrofotometrycznych (jednostka spektrofotometryczna = $0{,}125^0$ St.). Stąd już przejście, dla każdego wykresu, od jednostek spektrofotometrycznych do stopni Stammer'a jest bardzo łatwe. Przeliczenia takie wykonane zostały w C. L. C. dla całego szeregu melasów.

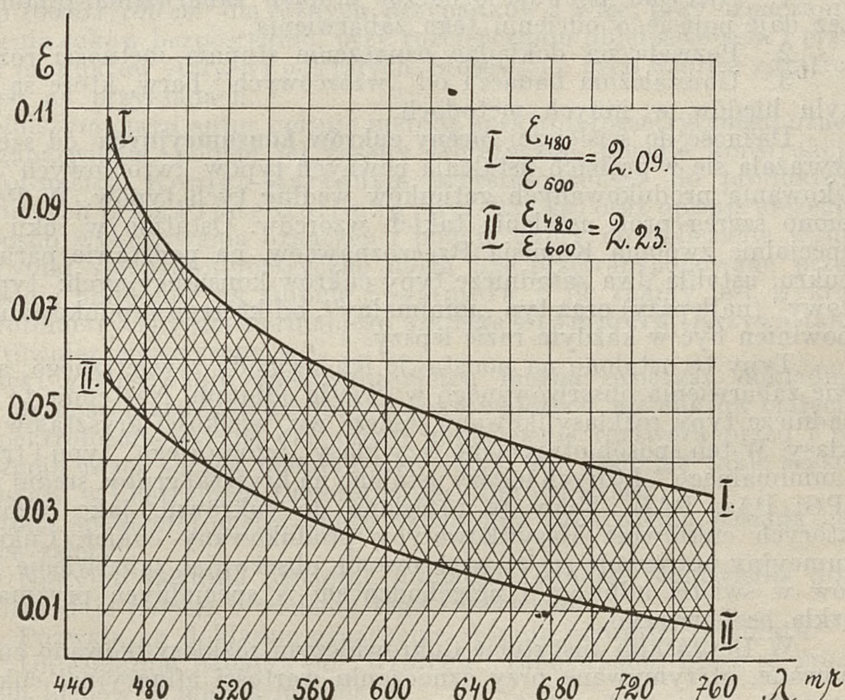
Wyżej wspomniane było, że wielki wpływ na wygląd kryształu konsumcyjnego wywiera **mętność** soków. Mętność ta powoduje małą przezroczystość cukru i matowy jego wygląd. To też duże znaczenie dla kontroli fabrycznej posiada oznaczenie mętności produktów na warsztacie, a przedewszystkiem mętności soku gęstego i ulepów rafinerskich. Do tego celu służą precyzyjne aparaty — nefelometry, oraz mniej dokładny diafanometr König'a. Ten ostatni używany był w C. L. C. do oznaczania mętności roztworów cukrów białych. Stopień przezroczystości badanego roztworu porównuje się w tym aparacie, ze wzorcowem „mętnem" szkiełkiem, przez szkiełko czerwone a następnie zielone, poczem według tablic i wzorów oblicza się stopień przezroczystości badanego roztworu, t. j. procentową ilość światła, przepuszczonego przez dany roztwór. Stopniem mętności, wyrażonym w %-ach nazywamy wówczas różnicę: 100 — stopień przezroczystości.

---

[1]) Gaz. Cukr. **60**, str. 834.

Wprowadzenie do cukrownictwa spektrofotometrycznej metody oznaczania zabarwień dało jeszcze tę dogodność, że spektrofotometr pozwala oznaczać dokładnie mętność roztworów i zilustrować wykresowo wpływ mętności na oznaczenie zabarwienia niesączonego roztworu. Jak wielkie błędy wynikają przy oznaczeniu zabarwienia nieprzesączonych roztworów cukrów białych, widać z wykresu (rys. 26). Na wykresie tym wyznaczone są dwie krzywe spektrofotometryczne dla roztworu cukru białego. Krzywa I odpowiada roztworowi niesączonemu, krzywa II roztworowi przesączonemu przez sączek membranowy, zatrzymujący najsubtelniejsze męty.

Pole, zawarte pomiędzy krzywemi I i II oraz odcinkami rzędnych dla fal 460 i 760 $m\mu$, (na wykresie zakratkowane), odpowiada wzrostowi wartości zabarwienia, spowodowanemu przez obecność mętów w nieod-



Rys. 26. Krzywe zabarwienia cukru białego niesączonego (I — I) i przesączonego przez sączek membranowy (II — II).

sączonym roztworze czyli jego mętności. Na wykresie tym wielkość powierzchni pola, odpowiadająca zabarwieniu roztworu po przesączeniu (powierzchnia zakreskowana), wynosi 8 jednostek spektrofotometrycznych, gdy dla roztworu niesączonego wartość ta wynosi 15 jednostek spektrofotometrycznych. Obecność mętów zatem prawie podwaja wartość oznaczonego zabarwienia. Stąd widać, jak wielki błąd robi się, oznaczając zabarwienie zapomocą barwomierza Stammer'a, przy niedostatecznem odsączeniu roztworów. Tak wielki wpływ męty mają, oczywiście, tylko przy oznaczaniu zabarwień roztworów bardzo słabo zabarwionych, a więc takich, jak roztwory cukru białego, czy też wyższych produktów rafinerskich. Dzięki zastosowaniu do sączenia sączków membranowych, błąd

ten zostaje usunięty. Cedzenie przez sączki membranowe można polecać także dla oznaczeń, dokonywanych przy pomocy barwomierza Stammer'a.

Wartości stosunków $\frac{E_{480}}{E_{600}}$ dla krzywych spektrofotometrycznych cukru białego wskazują, że krzywa dla roztworu niesączonego jest mniej stroma $\left(\frac{E_{480}}{E_{600}} = 2{,}09\right)$, aniżeli odpowiednia krzywa dla roztworu sączonego $\left(\frac{E_{480}}{E_{600}} = 2{,}23\right)$. Wskazuje to, że męty nadają zabarwieniu roztworów bardziej niebieski odcień.

Metoda spektrofotometrycznego oznaczania zabarwień, w porównaniu z innemi metodami, posiada cały szereg zalet:

1. Nietylko pozwala oznaczać stopień zabarwienia produktu, ale też daje pojęcie o odcieniu tego zabarwienia.
2. Pozwala na dokładne oznaczenie stopnia mętności roztworów.
3. Uniezależnia badacza od ,,wzorcowych'' barw, które są źródłem tylu błędów w innych metodach.

Dążność do ściślejszej **oceny cukrów konsumcyjnych** od szeregu lat wyrażała się w próbach ustalenia pewnych typów ,,wzorcowych'' i klasyfikowania produkowanych gatunków według tych typów. W Polsce robiono szereg prób ustalenia takich wzorców. Ostatnio w roku 1928/29 specjalnie zwołana Komisja Rzeczoznawców, na podstawie paru próbek cukru, ustaliła dwa zasadnicze typy cukrów konsumcyjnych: typ ,,wzorcowy'' (najlepszy) oraz typ ,,minimalny'', od którego produkowany cukier powinien być w każdym razie lepszy.

Typy te ustalono na podstawie ich wyglądu zewnętrznego, a właściwie zabarwienia, obserwowanego w świetle odbitem. Następnie te dwa zasadnicze typy rozklasyfikowano jeszcze wg. wielkości kryształów na trzy klasy. W ten sposób otrzymano trzy klasy ,,wzorcowego'' typu i trzy klasy ,,minimalnego'', których nazwy ustalono na kryształ gruby, średni i drobny (PG; PAs; PAf). Typy te rozesłano do cukrowni, jako wzorce wg. których cukrownie klasyfikowałyby produkowany cukier. Cukier konsumcyjny porównuje się ze wzorcowemi, obserwując zabarwienie kryształów w świetle odbitem i przechodzącem w specjalnych pryzmatach ze szkła bezbarwnego.

W Berlińskim Instytucie Cukrowniczym rozklasyfikowano cukry afinowane, otrzymywane przy oznaczaniu wartości afinacyjnej cukrów surowych. Typy tych cukrów afinowanych umieszczone są w tekturowych pudełkach, wyklejonych niebieskim papierem, i do takich samych pudełek wsypuje się cukier, przeznaczony do porównywania z typami. Znajomość tej metody klasyfikowania cukrów afinowanych ma specjalne znaczenie dla naszych cukrowni, produkujących cukier surowy na eksport.

Na zakończenie niech mi wolno będzie podziękować serdecznie Panu Profesorowi K. Smoleńskiemu za rady i wskazówki, których nie szczędził mi przy opracowywaniu niniejszego artykułu.

STRESZCZENIE.

W pierwszej części artykułu autor rozpatruje wpływ, jaki wywiera zabarwienie soków i klarówek na jakość otrzymywanego kryształu. Wymienia źródła i przyczyny powstawania ciał barwnych podczas fabrykacji

oraz powołuje się na prace K. Smoleńskiego, A. Brodowskiego, Staněka i Lundéna nad poznaniem istoty tych ciał.

Zkolei autor rozpatruje wpływ temperatury, czasu ogrzewania, szybkości cyrkulacji oraz wpływ procesów chemicznych i fizycznych, zachodzących na poszczególnych stacjach cukrowni na stopień zabarwienia produktów cukrowniczych. W związku z powyższem podkreślona jest doniosłość porównawczej kontroli zabarwienia produktów cukrowniczych na warsztacie fabrycznym.

W drugiej części artykułu autor przechodzi do metod oznaczania zabarwienia. Opisana jest szczegółowo metoda oznaczania zabarwienia za pomocą barwomierza Stammera, wyszczególnione jej wady i zalety oraz wszystkie te czynniki, które mogą być źródłem błędów w wykonywaniu oznaczeń. Podane są wzory do obliczania zabarwienia w stopniach Stammera na 100 $Bx/100\ cm^3$ dla różnych przypadków a więc: przy oznaczaniu zabarwienia soków bezpośrednio, przy rozcieńczaniu objętościowem i przy badaniu produktów stałych i półstałych. Stosowanie tych wzorów zilustrowane jest na przykładach.

W dalszym ciągu autor opisuje metodę spektrofotometrycznego oznaczania zabarwienia, podaje jej zasady teoretyczne, opisuje konstrukcję spektrofotometru Königa-Martensa, przystosowanego do produktów cukrowniczych przez Fredę Hoffman (Rys. 23 i 24) oraz opisuje szczegółowo sposób wykonywania oznaczeń i podaje wzory do obliczania wyników. Wyniki spektrofotometryczne mogą być przetransponowane przez odpowiednie obliczenie na stopnie Stammera. o ile znamy jest wykres spektrofotometryczny dla normalnego szkiełka Stammera. Krzywa taka została również wyznaczona w C. L. C.

Dzięki zastosowaniu spektrofotometru można oznaczać dokładnie stopień mętności roztworów produktów cukrowniczych, np. cukrów białych, przez spektrofotometryczne oznaczenie zabarwienia roztworu przed i po przecedzeniu przez sączek membranowy (Rys. 26). Badania takie wykonane zostały w Centralnem Laboratorjum Cukrowniczem.

Metoda spektrofotometrycznego oznaczania zabarwienia posiada następujące zalety:

1) Nietylko pozwala oznaczać dokładnie stopień zabarwienia produktu, lecz daje pojęcie o odcieniu tego zabarwienia.

2) Pozwala na dokładne oznaczenie stopnia mętności produktu.

3) Uniezależnia badacza od ,,wzorców'' zabarwienia, które są źródłem wielu błędów w innych metodach.

A. MŁYNARSKI.
Ingénieur.

La détermination de la coloration des produits de sucrerie.

Résumé.

Dans la I-ière partie de son étude l'auteur s'arrête sur l'influence de la coloration des jus et des sirops de refonte sur la qualité du sucre blanc, nomme les origines et les causes de la formation des matières colorantes pendant la fabrication et se réfère aux recherches de K. Smoleński, de A. Brodowski, de Staněk et de Lundén, qui essayent de découvrir la nature-même de ces corps colorants.

La coloration des produits de sucrerie est influencée par la température, la durée du chauffage, l'énergie de la circulation et les phénomènes physiques et chimiques ayant lieu aux différents postes de l'usine. Il s'en suit qu'un contrôle comparatif de la coloration des produits de sucrerie est de grande importance pour le contrôle général de l'usine et ne doit pas être négligé.

Dans la II-ième partie de son étude l'auteur passe à la description des différentes méthodes de déterminations colorimétriques, en première ligne de la méthode qui se sert du colorimètre Stammer. Les défauts et les avantages de cette méthode et tous les facteurs qui peuvent causer des erreurs dans les déterminations colorimétriques sont énumérés en détail. On trouve aussi des formules servant au calcul de la coloration en degrés Stammer pour 100 Bx sur 100 cm³ pour des cas différents, c'est à dire quand la coloration des jus est déterminée directement sans dilution, quand les produits sont dilués volumétriquement et quand il s'agit de déterminer la coloration des produits solides et demi-solides. L'application de ces formules est illustrée par des exemples.

L'auteur examine ensuite la détermination spectrophotométrique de la coloration, expose les principes théoriques de cette méthode et décrit la construction du spectrophotomètre König-Martens, adopté aux produits de sucrerie par Freda Hoffmann (Fig. 23 et 24), et le procédé à suivre pour effectuer les déterminations. La description est complétée par des formules, servant au calcul des résultats spectrophotométriques. Après avoir subi un calcul convenable les données spectrophotométriques peuvent être exprimées en degrés Stammer, étant donné que la courbe spectrophotométrique du verre-étalon de Stammer est connue. Une courbe pareille pour un verre-étalon de Stammer fut établie entre autres aussi au Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise.

Grâce à l'application du spectrophotomètre la turbidité des produits de sucrerie, par exemple des sucres blancs, peut être déterminée avec précision, en mesurant d'abord les coefficients d'absorption de la lumière d'une solution non-filtrée du produit et ensuite les mêmes coefficients de la solution filtrée sur filtre-membrane (Fig. 26). Des déterminations pareilles furent exécutées au Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise.

La détermination spectrophotométrique de la coloration possède les avantages suivants.:

1) elle permet non seulement de déterminer avec précision l'intensité de la coloration, mais elle donne en outre une idée de la nuance de cette coloration;

2) la détermination de la turbidité des produits devient possible;

3) l'observateur est indépendant des étalons de coloration, qui sont la cause de nombreuses erreurs, commises en déterminant la coloration par d'autres méthodes.

LITERATURA.

1. Prof. K. Smoleński. Nowe prądy w chemji cukrowniczej. „Prace Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego w latach 1926—27”, str. 23.
2. Prof. K. Smoleński. i inż. J. Zaleski Oczyszczanie soków w cukrowniach polskich. Gaz. Cukr. **68**, 1931 s. 271, Prace C. L. C. w latach 1928/31 s. 6.
3. Prof. K. Smoleński. i inż. A. Brodowski Badania nad koloidami melasu. Gaz. Cukr. **68**, 1931, s. 535. Prace C. L. C. w latach 1928/31, str. 413.
4. Prof. K. Smoleński. Charakterystyka i ocena polskich cukrów białych. Gaz. Cukr. **68**, 1931, s. 15. Prace C. L. C. w latach 1928/31, str. 249.
5. Inż. Br. Nowakowski. Zabarwienie soków na wyparce. „Prace C. L. C. w latach 1926—27”, 246.

6. A. Szymański. O zabarwieniu i napięciu powierzchniowem kryształów konsumcyjnych. Gaz. Cukr. **67**, 1930, s. 305.
7. A. Herzfeld. Z. Ver. deut. Zuckerind. **75**, 1925, s. 957.
8. Wayne. Z. Ver. deut. Zuckerind. **75** 1925, s. 994.
9. Dr. Freda Hoffman. Z. Ver. deut. Zuckerind. **76**, 1926, s. 91.
10. Dr. Freda Hoffman. Z. Ver. deut. Zuckerind. **75**, 1925, s. 452.
11. Dr. Freda Hoffman. Z. Ver. deut. Zuckerind. **76**, 1926, s. 153.
12. H. Lundén. Z. Ver. deut. Zuckerind. **76**, 1926, s. 780; **77**, 1927, s. 709. Centralblatt Zuckerind. **33**, 1925, s. 1013, 1341; **34**, 1926, s. 468; 919; 1017; **35**, 1927, s. 73, 551.
13. Spengler, Landt. Z. Ver. deut. Zuckerind. **77**, 1927, s. 429.
14. Vl. Staněk. Z. Zuckerind. in Böhmen. **41**, 1916/17, s. 298.
15. Růžička. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **52**, 1928/29, s. 392.
16. Sazavský. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **53**, 1928/29, s. 147.
17. K. Šandera. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **57**, 1931/33, s. 44.
18. Honig and Bogtstra. F. ab. Sugar **23**, 1928, s. 446, 470, 494.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Czerwiec 1932 r.

VIII.

Inż. W. REICHER.

O osadach, powstających wskutek zanieczyszczenia wody kotłowej.*)

Zdawaćby się mogło, iż żadna inna fabryka, posiadająca gospodarkę cieplną, nie znajduje się w tak dogodnych warunkach, jak cukrownia, jeśli to ma dotyczyć zasilania kotłów parowych wodą; w cukrowni bowiem za wyjątkiem krótkiego okresu początkowego kampanji ilość wód kondensacyjnych z powierzchni ogrzewalnych wystarcza do zasilania kotłów. Znaczna część wód takich pochodzi z powierzchni, ogrzewanych ostrą parą lub powrotną, czyli jest czemś w rodzaju wody destylowanej. Lecz właśnie kocioł cukrowni, mimo to, bardziej jest narażony na niepożądane i niebezpieczne zjawiska korozji, przegrzewania się i przepalania powierzchni ogrzewalnych — a źródłem tych zjawisk są:

1) produkty rozkładu cukru, który dostawać się może do kotła wraz z wodami kondensacyjnemi, wskutek nieszczelności powierzchni ogrzewalnych czy wskutek przerzucania soku, oraz

2) smary, z niedostatecznie odoliwionej pary powrotnej z maszyny parowej.

W latach minionych, gdy poziom techniczny cukrowni nie był tak wysoki i kontrola chemiczna nie tak doskonała, jak dziś — przypadki przepalania się powierzchni ogrzewalnej kotłów parowych i przykre konsekwencje tego były daleko częstsze. Jednakże i dziś jeszcze zdarzają się takie przypadki, będące wynikiem, bądź zanieczyszczenia wód kondensacyjnych smarami i cukrem, bądź też — zasilania kotłów, choćby okresowo, nieodpowiednią wodą zimną. Świadczy o tem szereg osadów, typowych dla tego rodzaju przypadków, które w ostatnich czasach badano w Centralnem Laboratorjum Cukrowniczem.

Osady te, będące substancjami mineralnemi lub organicznemi lub też mieszaniną jednych i drugich, gromadzą się na powierzchniach ogrzewalnych kotłów parowych oraz na drogach wód kondensacyjnych i pary — a więc w automatach, przewodach parowych, wreszcie w cylindrach maszyn

*) Gaz. Cukr. **72**, 1933 r., str. 260.

parowych — i mogą być przyczyną różnych zaburzeń w normalnym biegu fabrykacji.

Opiszemy wyniki badania paru takich osadów oraz okoliczności i przyczyny ich powstawania.

I.

W czasie kampanji w jednej z cukrowni spostrzeżono, iż rury płomienicowe kotłów parowych ulegają wgniataniu. Kotły zatrzymano, wodę spuszczono — zbadanie wnętrza jednego z kotłów dało wyniki następujące:

a) na rurze płomienicowej kotła od strony zwierciadła wody stwierdzono obecność znacznej ilości ciemnego osadu mineralno-organicznego.

b) na wewnętrznej powierzchni kotła nad lustrem wody znaleziono znaczne ilości lekkiego, sypkiego osadu brunatnego. Osady te przesłano do Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego celem zbadania. Prócz nich przesłano do badania:

c) ciemny, mazisty osad, znaleziony w tym samym czasie w automacie pary powrotnej, oraz

d) próbę wody z kotła parowego, w którym wystąpiły opisane wyżej zjawiska.

a) *Osad zebrany z powierzchni rury płomienicowej* od strony zwierciadła wody składał się z dwóch rodzajów substancyj: brunatnego błotka, będącego mieszaniną wody i lekkiego, subtelnego osadu, oraz z twardych kawałków o charakterze zwykłego osadu z powierzchni ogrzewalnej kotłów, lecz zabarwionego na kolor brunatny.

Przed przystąpieniem do badania starano się rozdzielić te dwa składniki osadu. Uskuteczniono to przez dekantację z wodą, korzystając z różnego ciężaru właściwego składników. Twarde kawałki osadu były znacznie cięższe od wody i szybko opadały na dno — natomiast ciemny, lekki osad łatwo dawał dość trwałą zawiesinę w wodzie. Przez kilkakrotne mieszanie osadu z większą ilością wody, a następnie zlewanie otrzymanej zawiesiny z nad opadłych na dno ciężkich kawałków, zdołano rozdzielić te dwie składowe części osadu. Każdą z nich wysuszono i badano oddzielnie.

Jakościowe badanie lekkiej części osadu z powierzchni rury płomienicowej wykazało, iż składa się on głównie z substancyj organicznych, spopiela się bardzo łatwo, lekko się żarząc, i daje w pozostałości niewielką ilość pulchnego, żółto-brunatnego popiołu, zawierającego przeważnie jony $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ i SO_4''. Ten lekki osad jest nierozpuszczalny w wodzie; benzol i eter etylowy rozpuszczają niewielką część składników osadu. Wyciąg benzolowy po odpędzeniu benzolu daje w pozostałości oleistą, żółtawo-brunatną substancję, która okazała się mieszaniną tłuszczu i smaru. Alkohol etylowy wyciąga z osadu pewną ilość czarno-brunatnej substancji, która po odparowaniu rozpuszczalnika pozostaje na ściankach kolbki w postaci twardej, błyszczącej i mocno przylegającej do ścianek masy. Pozostała część osadu lekkiego, stanowiąca główny jego składnik, rozpuszcza się w roztworze wodorotlenku sodowego (dając czarno-brunatny roztwór), co świadczy o jej kwasowym charakterze. Poza tem stwierdzono w osadzie obecność azotu organicznego.

Opierając się na próbach jakościowych, wykonano ilościowe oznaczenia głównych składników lekkiej części osadu, przeprowadzając kolejno ekstrakcje benzolową i alkoholową — poza tem oznaczono zawartość popiołu w osadzie.

Wyniki otrzymano następujące:

TABLICA 1.

Skład lekkiej części osadu z rury płomienicowej.

Smaru i tłuszczu	5,2%
Substancji, rozpuszczalnej w alkoholu . .	8,2%
Popiołu	11,6%
Pozostałych subst. organ. (z różnicy) . . .	75,0%.

Ta substancja organiczna, będąca głównym składnikiem lekkiej części osadu, pozostała po ekstrakcjach w postaci lekkiego, czarno-brunatnego proszku, zawiera około 10% popiołu. Substancja ta rozpuszcza się łatwo w ługu sodowym, dając czarno-brunatny roztwór, który po odcedzeniu pozostawia na sączku pewną, niewielką ilość części nierozpuszczalnych. Z roztworu takiego po zakwaszeniu kwasem solnym wydziela się koloidalny, kłaczkowaty osad brunatny. Te własności substancji wskazują na jej charakter kwasowy. Substancja ta ogrzewana uprzednio z kwasem solnym, zebrana na sączku i przemyta wodą rozpuszcza się następnie w ługu sodowym prawie bez pozostałości, co nasuwa przypuszczenie, że zawiera ona obok związku o charakterze kwasu również i sole tego kwasu (np. wapniowe—wapń znaleziono w popiele), nierozpuszczalne w ługu sodowym. Stwierdzono również w substancji omawianej obecność azotu organicznego. Opisane własności badanej substancji nasuwały przypuszczenie, że mamy tu do czynienia z *kwasami humusowemi*, względnie z ich solami. W celu potwierdzenia tego przypuszczenia należało wykonać analizę elementarną.

Substancję tę poddano uprzednio następującemu oczyszczeniu: ogrzewano ją przez czas pewien z 1/1 *n* kwasem solnym na łaźni wodnej, następnie zebrano na sączku i przemyto gorącą wodą. Następnie rozpuszczono w ługu sodowym i przecedzono z zastosowaniem niewielkiej ilości celitu Hyflo. Wreszcie z otrzymanego roztworu przez zakwaszenie kwasem solnym wytrącono oczyszczoną już substancję i zebrano ją, odcedzając przez sączek membranowy i po dokładnem przemyciu gorącą wodą wysuszono. Dzięki opisanemu oczyszczaniu zawartość popiołu w badanej substancji spadła do 0,9%. Niewielka ilość otrzymanej substancji nie wystarczyła na wykonanie zwykłej analizy elementarnej, wobec czego część jej przesłano do Uniwersytetu Warszawskiego, gdzie p. Dr. K. Lindenfeld z Zakładu Chemji Farmaceutycznej wykonał przez mikrospalanie oznaczenia *C* i *H*. Oznaczenie azotu wykonano w C. L. C.

Skład elementarny substancji w przeliczeniu na substancję bezpopiołową okazał się następujący:

Węgla *C*	68,1%
Wodoru *H*	5,1%
Azotu *N*	4,7%
Tlenu *O*	22,1%.

Skład elementarny badanej substancji, jak i jej własności, pozwalają zaliczyć ją do tak zw. *kwasów humusowych*.

Kwasy humusowe, jak wiadomo, są to substancje czarno-brunatne o charakterze kwaśnym, nietopliwe — iskrzące się przy spalaniu. Zaczynają się już rozkładać w temperaturze 80° C i wydzielają wodę oraz tlenek węgla nie ulegając na oko żadnej wyraźnej zmianie. Rozpuszczają się w alkaljach, dając ciemno-brunatne roztwory; w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych nie rozpuszczają się. Są silnemi absorbentami np. dla amonjaku. Są związkami węgla, wodoru i tlenu (bogatsze jednak w węgiel aniżeli węglowodany), o dużej cząsteczce i charakterze koloidalnym. Ilościowy ich skład jest zmienny w zależności od pochodzenia i warunków, w jakich powstały. Naturalne kwasy humusowe są produktami rozkładu (butwienia) roślin i dlatego są składową częścią torfu i węgla brunatnego; — zawarte są więc często w wodach z terenów torfowych. „Sztuczne” kwasy humusowe są produktami kondensacji pewnych związków organicznych i powstają między innemi przy ogrzewaniu do wyższej temperatury roztworów cukru.

Zródlem kwasów humusowych, obecność których stwierdzono w kotle, mogła być woda zimna, którą zasila się okresowo kocioł, o ile przepływa ona przez tereny torfowe, lub też woda zanieczyszczona ściekami fabrycznemi, wreszcie cukier, który mógł się dostać do kotła z wodami kondensacyjnemi. Kwasy humusowe naturalne nie zawierają azotu, jednakże mają one zdolność, jak wyżej powiedziano, łatwego absorbowania amonajaku, który stale w pewnej ilości dostaje się do kotłów z wodami kondensacyjnemi z powierzchni, ogrzewanych parą sokową.

Twarda część osadu z rury płomienicowej przedstawiała kawałki grubości kilku milimetrów, względnie kruche, zabarwione na kolor czarnobrunatny, będące mieszaniną mineralnych i organicznych substancyj, rozłożonych równomiernie, o czem świadczył wygląd przełomu tych kawałków. Były one dość kruche i lekkie, co świadczyło o ich porowatości.

Analiza tej części osadu z rury płomienicowej dała wynik następujący:

TABLICA 2.

Skład twardej części osadu z rury płomienicowej.

Substancyj organicznych i CO_2	36,6%
Krzemionki SiO_2	7,0%
Tlenku żelaza Fe_2O_3	6,0%
Tlenku glinu Al_2O_3	1,2%
Tlenku wapnia CaO	24,0%
Tlenku magnezu MgO	2,6%
Bezw. kw. siarkowego SO_3	20,1%
Nieoznaczonych	2,5%.

Osad ten, jak wykazuje wyliczenie na podstawie wyników analizy, zawierał około 34% siarczanu wapnia, co w przeliczeniu na substancję nieorganiczną osadu da około 54% siarczanu wapnia.

Taki skład osadu oraz dość znaczna jego grubość wskazuje na to, iż kocioł bywał zasilany w ciągu kampanji dość często zimną wodą, zawierającą siarczan wapnia, oraz — że prawdopodobnie przez dłuższy czas dostawały się do kotła substancje organiczne, których produktem rozkładu były znalezione kwasy humusowe.

b) Osad z wewnętrznej powierzchni kotła, zebrany z nad lustra wody, zbadany został w identyczny sposób, jak organiczna część osadu poprzedniego; skład jego był następujący:

TABLICA 3.

Skład osadu z wewnętrznej powierzchni kotła.

Smaru i tłuszczu	4,7%
Substancji, rozpuszczalnej w alkoholu . .	12,8%
Popiołu	10,8%
Pozostałych subst. organicznych (z różnicy)	71,7%.

Analiza elementarna tych pozostałych substancyj organicznych, będących głównym składnikiem osadu, dała wyniki następujące:

Węgla C	65,1%
Wodoru H	5,2%
Azotu N	5,0%
Tlenu O	24,7%.

Ten skład elementarny badanej substancji, jak i jej własności, identyczne z własnościami organicznej części osadu *a*, każą zaliczyć substancję tę również do kwasów humusowych.

c) *Osad z automatu* pary powrotnej, znaleziony w tym samym czasie, w którym stwierdzono zjawisko wgniatania rur płomienicowych, miał wygląd czarnej masy o konsystencji gęstego smaru.

Analiza osadu tego dała wynik następujący:

TABLICA 4.

Skład osadu z automatu pary powrotnej.

Olejów mineralnych	87,0 %
Tłuszczów	4,3 %
Subst. nierozpuszczalnych w benzolu . .	1,5 %
Wody	7,1 %.

Sądząc z analizy tej, para powrotna z maszyny parowej zawierała dość znaczną ilość nieoddzielonych cząstek smaru, porwanego z cylindra maszyny wskutek złego zapewne działania odoliwiaczy.

d) *Próba wody z kotła* parowego zawierała dużą ilość lekkiej, ciemnobrunatnej zawiesiny [695,5 *mg*/1*l*], dość łatwo osiadającej, która była tą samą substancją, co organiczna część osadów *a* i *b*. Oddzielona od zawiesiny woda o zabarwieniu żółtem posiadała $pH = 6,4$ a więc była prawie obojętna; — dawała wyraźną reakcję z α-naftolem, jednakże badanie polarymetryczne i oznaczenie zdolności redukcyjnej wody wykazały zaledwie znikome ilości cukru.

Utlenialność wynosiła 1043 *mg* $KMnO_4$ na litr, a więc woda ta zawierała znaczną ilość rozpuszczonych substancyj organicznych, co znalazło potwierdzenie w znacznej stracie przy prażeniu suchej pozostałości wody [702 *mg*/1 *l*]. Poszczególne wyniki analityczne były następujące:

TABLICA 5.

Wyniki analizy wody kotłowej.

Sucha pozostałość	1087	*mg*/1 *l*
Pozostałość po prażeniu	385	,,
Strata przy prażeniu	702	,,
$SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$	20	,,
CaO	148	,,
MgO	31	,,
SO_3	21	,,
CO_2	130	,,

Analiza wody kotłowej wskazuje na to, że:

1) kocioł bywał zasilany wodą „zimną",

2) do kotła dostawał się cukier lub ewentualnie inne substancje organiczne.

W świetle wykonanych badań wolno przypuszczać, że główną przyczyną, która wywołała przepalenie ścianek płomienicy było zasilanie kotła wodą zimną, zawierającą gips oraz jednoczesne z tem dostawanie się do kotła substancyj organicznych, które rozkładając się dawały substancje humusowe. Wskutek tego na powierzchni płomienicy wytworzyła się gruba, źle przewodząca ciepło, warstwa mieszanego osadu mineralno-organicznego.

II.

W jednej z cukrowni w czasie remontu znaleziono ciemny, mazisty osad w wodniarce oraz w rurkach kotła wodnorurkowego i w grzybkach zaworów komunikacji parowej. Według informacyj, udzielonych przez cukrownię, do wodniarki dochodzą wody skroplone z powierzchni ogrzewanych żywą parą, powrotną i z „0” działu. W braku wód tych dobiera się wody amoniakalne z powierzchni ogrzewanych oparami z I działu; podczas przestojów brak wód skroplonych zastępuje się wodą zimną ze stawów — woda ta również przechodzi przez wodniarkę. Osady wspomniane zostały zbadane w C. L. C. — analiza dała następujące wyniki:

TABLICA 6.

Składniki osadów	*Osad z wodniarki*	*Osad z rurek kotła wodnorurkowego i z komunikacji parowej*
Olejów mineralnych . . .	40,3%	38,8%
Substancyj asfaltowych . .	—	0,5%
Tłuszczów	0,4%	0,3%
Subst. organ. nierozpuszczalnych i wody	3,1%	12,4%
Krzemionki SiO_2	12,2%	10,2%
Tlenku żelaza Fe_2O_3 . . .	9,8%	33,7%
Tlenku wapnia CaO . . .	14,0%	1,1%
Tlenku magnezu MgO . .	5,2%	0,9%
Bezw. kw. siarkowego SO_3 .	0,7%	0,5%
Bezw. kw. węglowego CO_2 .	14,3%	1,6%

Osady te, jak wykazało badanie, posiadają skład zbliżony. Zasadniczym składnikiem, występującym w znacznej ilości w obu osadach, jest olej mineralny. Zbadane osady zawierają również dużo substancyj mineralnych, wśród których, szczególnie w osadzie z kotła i komunikacji parowej, występuje, w większej ilości, tlenek żelaza. W tym też osadzie stwierdzono niewielką ilość substancyj humusowych [patrz: „Substancje organiczne, niewyekstrahowane i woda”], pochodzących zapewne bądź z rozkładu niewielkiej ilości cukru, który mógł się dostać do kotła, bądź też — z wody zimnej, którą w pewnych okresach zasilano kocioł.

Na podstawie otrzymanych wyników badania oraz wspomnianych informacyj należy dojść do następujących wniosków:

1) Znaczna ilość olejów mineralnych, zawartych w osadach, pochodziła z pary odlotowej maszyny parowej.

2) Substancje mineralne, zawarte w osadach [oprócz tlenku żelaza] pochodziły z wody zimnej, którą w pewnych okresach zasilano kocioł.

3) Znaczna zawartość tlenku żelaza, szczególnie w osadzie z kotła parowego i komunikacji parowej, pochodzi najprawdopodobniej z powierzchni ścian i rurek kotła oraz z przewodów parowych.

Opisany przypadek ilustruje bieg drogi, jaką odbywa smar porywany przez parę z cylindra maszyny parowej. Ta para powrotna, o ile nie została dostatecznie odoliwiona, zawiera stosunkowo znaczne ilości smaru,

który wraz z parą dostaje się np. do komory parowej odpowiedniego działu wyparki, stamtąd zaś z wodami skroplonemi do automatu i wodniarki — wreszcie przechodzi smar wraz z wodą z wodniarki do kotła parowego; — z kotła zaś porwany przez parę dostaje się zkolei do przewodów pary ostrej.

Pomijając szkodliwy wpływ, jaki wywierać może smar, obecny w kotle, na jego powierzchnię ogrzewalną — o czem mowa będzie jeszcze dalej — zwrócić należy uwagę na fakt, że smar dostający się do komory parowej wyparki, pokrywa cienką powłoką rurki, tworząc warstwę izolacyjną i przez to obniża sprawność odparowywania danego działu wyparki.

III.

Porywanie przez parę substancyj mineralnych z wody kotłowej, o ile do zasilania kotłów stosuje się wodę o dość dużej twardości — oraz tlenku żelaza z powierzchni przewodów parowych może się ujemnie odbijać na pracy maszyny parowej. Te substancje mineralne a szczególnie duże ilości tlenku żelaza, powstające w przewodach parowych, porywane przez parę do cylindra maszyny parowej, dawać mogą niepożądane osady w cylindrze i na tłoku, nawet w przypadku stosowania najlepszych gatunków smarów. Ilustruje to następujący przypadek, w którym opinjowało C. L. C. Z jednej z fabryk, nie cukrowni, nadesłano próbę smaru cylindrowego oraz próbę osadu, zebranego z tłoka maszyny parowej na parę przegrzaną do 300^0, z prośbą o zbadanie tych prób i orzeczenie, czy własności smaru były przyczyną tworzenia się wspomnianego osadu. Dyrekcja fabryki przypuszczała, iż smar zawierał znaczne ilości asfaltu, który mógł być przyczyną powstawania tego rodzaju osadu. Wiadomo bowiem, iż pewne ilości asfaltu, wyższe od przyjętych norm, zawarte w smarze cylindrowym, dyskwalifikują taki smar, nie tyle może ze względu na te zawarte w smarze ilości asfaltu, ile na to, że są one wskaźnikiem, świadczącym o skłonności smaru do asfaltyzacji, która występować może w nadmiernym stopniu w czasie pracy maszyny parowej. Tworzenie się wtedy większych ilości osadu asfaltowego wywoływać może niepożądane zjawiska w cylindrze maszyny parowej.

Analiza nadesłanego smaru cylindrowego dała następujące wyniki:

Tablica 7.

Wyniki analizy smaru cylindrowego.

Lepkość w 100^0	7,20^0 E_{100}
Punkt zapłonienia	331^0
Punkt zapalności	380^0
Popiołu	0,044%
C. wł. w 15^0	0,911
Odczyn wyciągu wodnego	obojętny
Liczba kwasowa	0,034 *mg KOH*
Asfaltu twardego	0,13%
Wody	ślady.

Na podstawie wyników analizy smar należy uznać za odpowiadający przyjętym wymaganiom dla smarów cylindrowych na parę przegrzaną. Zatem nie we własnościach smaru należało doszukiwać się przyczyn powstawania osadu w cylindrze maszyny parowej.

Nadesłany osad zawierał następujące składniki:

Smaru	34,4%
Substancyj asfaltowych	2,4%
Popiołu	60,1%
Wody i subst. organ. nierozpuszczalnych (cząstki węgla)	3,1%.

Skład popiołu był następujący:

TABLICA 9.

Skład popiołu z osadu cylindra maszyny parowej.

Tlenek żelaza, magnetyczny Fe_3O_4	68,41%
Krzemionka SiO_2	3,10%
Tlenek wapnia CaO	5,75%
Tlenek magnezu MgO	7,22%
Bezw. kw. siarkowego SO_3	6,00%
Bezw. kw. węglowego CO_2	9,15%
Nieoznaczone	0,37%.

Jak wykazują wyniki badania osadu, zebranego z tłoka, osad ten składa się z bardzo dużej ilości popiołu i smaru a poza tem zawiera niewielką ilość substancyj o charakterze asfaltowym, wilgoci i cząstek węgla. Niewielka zawartość substancyj o charakterze asfaltowym świadczy o tem, iż smar w czasie pracy maszyny parowej ulega nieznacznym tylko zmianom, powodującym asfaltyzację smaru.

Popiół, zawarty w osadzie, zawiera głównie magnetyczny tlenek żelaza (Fe_3O_4) oraz niewielkie ilości siarczanów i węglanów wapnia i magnezu. Tego rodzaju magnetyczny tlenek żelaza tworzy się zazwyczaj na wewnętrznych powierzchniach rur pod wpływem działania przegrzanej pary wodnej[1]). Sole natomiast wapnia i magnezu pochodzą najpewniej z wody kotłowej wskutek porywania jej również przez parę. Wskutek tych właśnie substancyj mineralnych mogły powstać w cylindrze maszyny parowej większe ilości tego niepożądanego osadu pomimo, iż stosowany smar cylindrowy był odpowiedni.

Przy rozpatrywaniu składu popiołu zwraca uwagę znaczna zawartość tlenku magnezu w stosunku do tlenku wapnia, bardzo odbiegająca od stosunku, w jakim zazwyczaj występują te składniki w wodach. Nasuwa to przypuszczenie, iż w danej fabryce wodę do zasilania kotłów poddaje się zmiękczaniu, jednakże niezupełnie prawidłowemu, podczas którego podlegają usuwaniu przeważnie jony wapnia, podczas gdy jony magnezu pozostają w wodzie.

IV.

Przyczyną różnych zaburzeń w biegu kotłów parowych bywa często sama woda o znacznej twardości, szczególnie zawierająca większe ilości gipsu lub też zanieczyszczona ściekami fabrycznemi czy też — miejskiemi. Szkodliwy wpływ gipsu na powierzchnie ogrzewalne dobrze jest znany — opisać tu możemy przypadek, który się wydarzył w jednej

[1]) Journal of soc. chem. Ind. 1908 r., str. 308. Worral i Southcomb.

z cukrowni w czasie kampanji. W kotle wodnorurkowym mianowicie zaczęły się przepalać i pękać rurki. Przyczyną tego okazał się twardy osad, powstały na rurkach, grubości około 1 *mm*.

Osad ten, zbadany w C. L. C., zawierał następujące składniki:

Tlenku wapnia CaO 40,62%
Bezw. kw. siarkowego SO_3 . . . . 56,25%,

poza tem stwierdzono obecność niewielkich ilości MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 i CO_2. Zbadany osad zawierał więc prawie wyłącznie siarczan wapnia (gips).

Na zakończenie opisywanych przypadków wspomnieć należy o osadzie, powstałym w jednej z cukrowni z wysączyn kotłowych, na zewnętrznej stronie włazów poniżej zwierciadła wody wysokoprężnych kotłów wodnorurkowych. Osad ten był bezpostaciowy, bursztynowo-żółty, prawie całkowicie rozpuszczalny w wodzie — wytworzył się niewątpliwie z substancyj, rozpuszczonych w wodzie kotłowej, która wysączając się przez nieszczelności włazów, ulegała na powierzchni kotła stopniowemu wyparowaniu, pozostawiając wspomniany osad. Osad ten w znacznej swej części składał się z substancyj organicznych, któremi, jak wykazało badanie, okazał się głównie kwas mlekowy, a poza tem kwas octowy, obecne w osadzie w postaci soli. Badanie nieorganicznych składników osadu dało wynik następujący:

TABLICA 10.

Skład nieorganicznej części osadu z włazów kotłów parowych.

$Na^{\cdot}$	12,52%
$Ca^{\cdot\cdot}$	9,51%
$Mg^{\cdot\cdot}$	0,59%
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,46%
SiO_2	0,11%
SO_4''	1,94%
Cl'	12,32%.

Jak wykazały wyniki badania, osad składał się głównie z chlorku, sodu oraz soli kwasu mlekowego i octowego. Osad ten, który powstał już w pierwszym okresie kampanji, w składzie swym okazał się identyczny z osadem, który zebrał się we wspomnianym miejscu kotła w tej samej cukrowni w czasie kampanji 1927/28 r. Przypadek ten opisany już był szczegółowo w Gaz. Cukr. **67,** 1930 r., str. 25 w artykule p. t. „Niezwykłe osady z wysączyn kotłów parowych". Prof. K. Smoleński i Inż. W. Reicher.

W tym samym mniej więcej czasie badano dla tej samej cukrowni kilka prób wody ze studni artezyjskich i z rzeczki, które zasilają cukrownię. Wody te zawierały między innemi następujące ilości sodu i chloru:

TABLICA 11.

Zawartość sodu i chloru w wodach zasilających cukrownię.

	Studnia Nr. 1	Studnia Nr. 2	Studnia Nr. 3	Studnia Nr. 4	Woda z rzeczki
Sodu $Na^{\cdot}$ w 1 litrze	21,9 *mg*	29,2 *mg*	34,4 *mg*	32,0 *mg*	29,5 *mg*
Chloru Cl' w 1 „	12,4 *mg*	30,1 *mg*	28,4 *mg*	28,4 *mg*	37,2 *mg*

Zawartość chlorku sodu w wodach tych była stosunkowo znaczna i wody te były niewątpliwie źródłem, z którego dostawał się on do kotłów parowych, zasilanych okresowo wodą „zimną".

Zródłem, z jakiego dostawać się mogły do kotłów związki organiczne mogła być również woda „zimna" zanieczyszczona ściekami fabrycznemi, miejskiemi — lub też wody kondensacyjne, zawierające cukier.

Opisane wyżej badania różnych osadów dowodzą następujących faktów:

1) Na powierzchniach ogrzewalnych kotłów parowych stwierdzono obecność nieorganicznych osadów, zawierających często znaczniejsze ilości siarczanu wapnia (gipsu).

2) W kotłach parowych, wodniarkach i automatach z powierzchni ogrzewanych parą powrotną znajdowano smary mineralne.

3) Na wewnętrznych powierzchniach kotłów i w wodzie kotłowej znajdowano substancje organiczne, jak substancje humusowe, sole kwasu mlekowego.

Szkodliwość tego rodzaju osadów dla normalnego biegu kotłów parowych, jak i całej cukrowni dobrze jest znana, wskazanem jest jednak omówić raz jeszcze te sprawy ze względu na niebezpieczeństwo, którego źródłem być mogą.

Osady mineralne, organiczne, czy też mieszane, odkładając się na powierzchni ogrzewalnej kotła tworzą na niej warstwę izolacyjną, źle przewodzącą ciepło, wskutek czego powierzchnia taka ulega przegrzaniu, wytrzymałość materjału, z którego jest zrobiona — osłabieniu i pod wpływem ciśnienia, panującego w kotle, mogą następować wydęcia, czy wgięcia a wreszcie pękanie powierzchni ogrzewalnej kotła.

Źródłem osadów mineralnych jest oczywiście tak zwana woda „zimna", którą zasila się kotły na początku kampanji, czy też dodatkowo i w czasie kampanji w przypadkach braku wód kondensacyjnych. Najszkodliwszym z mineralnych składników wody, składającym się na tak zwaną twardość stałą wody, jest, jak wiadomo, siarczan wapnia (gips), który daje na powierzchniach ogrzewalnych twarde, zbite osady bardzo źle przewodzące ciepło i trudne do usunięcia. Kwaśny węglan wapnia, obecny bardzo często w większych ilościach w wodzie zasilającej, pod wpływem wysokiej temperatury, panującej w kotle, rozkłada się, dając obojętny węglan, który bądź odkłada się na powierzchni ogrzewalnej, bądź w postaci błotka osiada na dnie kotła. Wreszcie wspomnieć należy o szkodliwości większych ilości chlorku magnezu, który ulegając hydrolizie nadaje kwaśny odczyn wodzie (jony wodorowe) i powodować może korozję ścian kotła.

Sprawie jakości wody „zimnej" do zasilania kotłów, jeśli chodzi o cukrownię, poświęca się naogół mniej uwagi, ze względu na to, że zasadniczo kocioł cukrowni bywa zasilany wodami kondensacyjnemi. Lecz mimo to, że wodę zimną stosuje się tylko okresowo, na początku kampanji, czy też jako uzupełnienie niewystarczającej ilości wód kondensacyjnych, jakość wody zimnej gra dużą rolę właśnie dla cukrowni, gdzie w czasie odkładania się osadu mineralnego, pochodzącego z wody zimnej mogą się znajdować w kotle substancje organiczne, pochodzące z rozkładu cukru, czy też smary. O złych skutkach tej jednoczesności będzie jeszcze mowa dalej. W każdym razie na jakość wody zimnej winna być zwracana baczna uwaga i byłoby pożądane, by cukrownie, zmuszone do korzysta-

nia z twardej wody, posiadały instalację do zmiękczania wody. Niezbędnem oczywiście jest posiadanie wyników analizy danej wody, gdyż wtedy tylko można prawidłowo przeprowadzać zmiękczanie przez odpowiednie dobieranie odczynników do tego potrzebnych i dokładne obliczanie ich ilości. Sprawy te są dokładnie omówione w książce Inż. M. Struszyńskiego p. t. „Analiza techniczna" z r. 1930 str. 227.

Obecność smaru mineralnego w kotle parowym jest bardzo szkodliwa, szczególnie o ile jednocześnie z nim, jak wyżej wspomniano, znajdują się w wodzie kotłowej wydzielone substancje mineralne. Sam smar mineralny jest pod względem chemicznym substancją o charakterze obojętnym, odporną na odczynniki chemiczne i jako taki na materjał powierzchni ogrzewalnej bezpośrednio nie działa. Dostawszy się do kotła, tworzy on częściowo emulsję z wodą kotłową; te rozproszone cząstki smaru stają się czemś w rodzaju środowiska absorbującego substancje mineralne zawarte w wodzie kotłowej lub wydzielające się z niej. Wytworzona mieszanina osadu mineralnego ze smarem pokrywa następnie powierzchnię ogrzewalną. Smar jest złym przewodnikiem ciepła, dlatego też powierzchnia ogrzewalna kotła pokryta taką mieszaniną ulega przegrzaniu; pod wpływem wysokiej temperatury smar ulega rozkładowi, częściowemu zwęgleniu i pozostaje wreszcie na powierzchni mieszanina osadu mineralnego z produktami rozkładu smaru o wiele gorzej przewodząca ciepło, aniżeli sam osad mineralny. Wystarcza już o wiele cieńsza warstwa takiego mieszanego osadu, aniżeli samego — mineralnego, aby spowodować silne przegrzanie i przepalenie powierzchni ogrzewalnej.

Źródłem, z którego dostawać się może smar do kotła jest para powrotna z maszyny parowej, a przyczyn dostawania się większych ilości smaru do kotłów szukać należy bądź w stosowaniu nadmiernej ilości smaru do maszyn parowych a także pomp zasilających kocioł, bądź w nieodpowiednim gatunku smaru, bądź też w niesprawnem działaniu odoliwiaczy pary powrotnej. Cukrownia posiadająca więcej cylindrów parowych i większe zużycie smaru na jednostkę mocy bardziej narażona jest na dostawanie się smaru do kotłów parowych. Z powyższego widać, jak ważną jest dla cukrowni, nie mówiąc już o względach mechanicznych i oszczędnościowych, racjonalna gospodarka smarami oraz stosowanie sprawnie działających odoliwiaczy. Zujew w encyklopedji swej podaje*), na podstawie przeprowadzonych doświadczeń z różnej budowy odoliwiaczami, że przy zastosowaniu dobrze działających odoliwiaczy można obniżyć zawartość smaru do 10 *gr* na 1 tonnę pary.

Byłoby bardzo pożądanem prowadzenie kontroli wód kondensacyjnych, pochodzących z powierzchni, ogrzewanych parą powtórną, na zawartość w nich smaru; zalecić tu możemy metodę oznaczania smaru w wodzie ogłoszoną przez Dr. Leona Nowakowskiego w Gaz. Cukr. **34** 1909/10 r., str. 252.

Zkolei omówić należy sprawę szkodliwych skutków obecności cukru w wodzie kotłowej na powierzchnię ogrzewalną. Jak wiadomo, pod wpływem dłuższego ogrzewania wodnych roztworów cukru do wyższej temperatury, cukier ulega rozkładowi, którego ostatecznemi produktami z jednej strony mogą być kwasy organiczne, jak: mrówkowy, octowy, mlekowy, z drugiej zaś — substancje humusowe, nierozpuszczalne w wodzie. Rodzaj produktów, będących wynikiem rozkładu cukru, sprawia, iż szkodliwość

---

*) Enciklopiedia Swiekło-Sacharnogo Proizwodstwa T. 7. str. 90.

ich dla powierzchni ogrzewalnych jest dwojakiego charakteru. Obecność powstałych w wodzie kotłowej kwasów organicznych przy dłuższem oddziaływaniu wywoływać może korozję powierzchni kotła; dlatego też niezbędną jest kontrola odczynu wody kotłowej i w przypadku stwierdzenia kwasowego jej odczynu w łatwy sposób można przywrócić jej alkaliczność przez dodanie do kotła odpowiedniej ilości sody.

O wiele niebezpieczniejszą jest obecność w wodzie kotłowej substancyj humusowych i innych nierozpuszczalnych substancyj organicznych, których szkodliwość polega na tem, iż odkładają się one wraz z nierozpuszczalnemi solami mineralnemi na powierzchniach ogrzewalnych, podobnie jak to ma miejsce przy smarach, dając mieszane osady mineralno-organiczne o wiele gorzej przewodzące ciepło, aniżeli same osady mineralne i tem niebezpieczniejsze. Należy tu zwrócić uwagę na fakt, że procesy rozkładowe cukru i wszelkie konsekwencje, stąd wypływające, następują o wiele szybciej w kotłach wysokoprężnych, gdzie mamy do czynienia z wyższą temperaturą.

Wspomnieć należy jeszcze o tem, iż obecność w wodzie kotłowej smarów i produktów rozkładu cukru może się ujemnie odbijać na jakości produkowanego cukru białego, gdyż może on być zanieczyszczany parą z takiego kotła przy zabielaniu na wirówkach.

Reasumując wyżej opisane raz jeszcze podkreślić należy, jak bardzo ważną jest sprawa skrupulatnej i racjonalnej kontroli wód zasilających kotły oraz kontroli wód kondensacyjnych.

Na zakończenie składam serdeczne podziękowanie Panu Profesorowi K. Smoleńskiemu za rady i wskazówki, z których korzystałem w czasie przeprowadzania opisanych badań.

STRESZCZENIE.

Podano wyniki analizy kilku osadów, które powstały: na powierzchniach ogrzewalnych kotłów parowych, w przewodach parowych, w cylindrze maszyny parowej, w automatach pary powrotnej i w wodniarkach. W pewnych przypadkach osady te stały się przyczyną silnego przegrzewania się i przepalania powierzchni ogrzewalnej kotłów parowych oraz — innych zaburzeń w normalnym biegu fabrykacji.

Zbadano następujące osady:

1) Osad z rury płomienicowej i z wewnętrznej powierzchni kotła z nad lustra wody. W osadach tych stwierdzono obecność znaczniejszych ilości gipsu i substancyj humusowych. (Tablice 1, 2, 3, 4 i 5).

2) Osady z rurek kotła wodnorurkowego, z grzybków zaworów komunikacji parowej i z wodniarki. W osadach tych głównym składnikiem był smar mineralny. (Tablica 6.).

3) Osad zebrany z tłoka maszyny parowej na parę przegrzaną do 300^0. Zbadany osad był mieszaniną smaru mineralnego ze znaczną ilością substancyj mineralnych, wśród których przeważającym składnikiem był magnetyczny tlenek żelaza, Fe_3O_4, pochodzący zapewne z przewodów parowych. (Tablice 7, 8 i 9).

4) Osad z rurek kotła wodnorurkowego (prawie wyłącznie siarczan wapnia).

5) Osad zebrany z zewnętrznej powierzchni włazów wysokoprężnych kotłów parowych, będący mieszaniną soli wapniowych i magnezowych kwasu mlekowego i octowego z chlorkiem sodowym (Tablice 10 i 11).

Zwrócić należy uwagę na osady wymienione w punkcie pierwszym, które stały się przyczyną tak silnego przegrzania rur płomienicowych, iż uległy one wgnieceniu. Osady te były, jak wspomniano, mieszaniną soli mineralnych, wśród których przeważał siarczan wapnia (gips) z substancjami humusowemi. Gips pochodził niewątpliwie z wody zimnej, którą zasilano kotły, substancje humusowe zaś, bądź z rozkładu cukru, bądź też również z wody zimnej, o ile przepływała ona przez tereny torfowe lub była zanieczyszczona ściekami.

Nawiązując do opisanych badań nad osadami, omówiono źródła, które mogą być przyczyną powstawania takich osadów, oraz szkodliwy ich wpływ na bieg fabrykacji; specjalnie szkodliwe są osady mieszane mineralno-organiczne.

Na zakończenie podkreślono doniosłość: skrupulatnej kontroli wód kondensacyjnych, stosowania dobrze działających odoliwiaczy oraz kontroli wody zimnej i ewentualnego jej zmiękczania.

W. REICHER Ingénieur.

Les dépôts formés par les impuretés de l'eau d'alimentation des chaudières à vapeur.

Résumé.

L'auteur présente les résultats de l'analyse de plusieurs dépôts qui s'étaient formés à la surface de chauffe des chaudières à vapeur, dans les tuyaux à vapeur, dans le cylindre d'une machine à vapeur, dans les extracteurs automatiques et dans les collecteurs des eaux de retour. Dans plusieurs cas ces dépôts causèrent un surchauffage et une destruction de la tôle des chaudières et provoquèrent d'autres troubles de la marche des usines.

On étudia les dépôts suivants:

1. Un dépôt qui s'était formé sur les tubes de fumée d'une chaudière et sur la surface intérieure de la tôle, au-dessus du plan d'eau. Ce dépôt contenait des quantités considérables de sulfate de chaux et de matières humineuses (Tableaux 1, 2, 3, 4 et 5).

2. Des dépôts qui s'étaient formés dans les tubes d'eau d'une chaudière multitubulaire, dans les soupapes des tuyaux de vapeur et dans les collecteurs des eaux de retour. Ces dépôts se composaient surtout de graisses minérales (Tableau 6).

3. Un dépôt découvert sur le piston d'une machine à vapeur, qui utilisait de la vapeur surchauffée à 300°. Le dépôt étudié représentait un mélange d'une huile minérale avec une quantité considérable de matières minérales, dont le composant principal était l'oxyde magnétique de fer (Fe_3O_4), qui provenait probablement des tuyaux de vapeur.

4. Un dépôt trouvé dans les tubes d'eau d'une chaudière multitubulaire (presque exclusivement du sulfate de chaux).

5. Un dépôt découvert à la surface extérieure des trous d'homme des chaudières à vapeur à haute pression. Ce dépôt représentait un mélange des sels de chaux et de magnésie des acides acétique et lactique avec du chlorure de sodium (Tableaux 10 et 11).

Les dépôts décrits dans le premier paragraphe méritent une attention spéciale. Ces dépôts causèrent un surchauffage si fort des tubes de fumée, que les tubes étaient complètement enfoncés. Ces dépôts, comme on l'avait mentionné, représentaient un mélange de sels minéraux, surtout du sulfate de chaux, avec des substances humineuses. Le sulfate de chaux provenait indubitablement de l'eau froide, avec laquelle les chaudières étaient alimentées, les substances humineuses — soit de la décomposition du sucre, soit aussi de l'eau froide d'alimentation, si cette eau avait traversé des sols tourbeux ou si elle avait été salie par des eaux résiduaires.

Comme suite de ces études, l'auteur examine les causes de la formation de pareils dépôts et les troubles qui en résultent. Les dépôts mixtes qui se composent de matières minérales et de matières organiques, sont les plus nuisibles.

En concluant, l'auteur souligne l'importance d'un contrôle soigneux des eaux de retour, de l'emploi de dégresseurs de vapeur à fonctionnement sûr et du contrôle de l'eau froide d'alimentation et de son épuration en cas de besoin.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Marzec 1933 r.

IX.

Inż. W. JUREWICZ.

O pewnych fizycznych i chemicznych własnościach ciekłego chloru.*)

W artykułach poprzednich o chlorowaniu[1]) pisałem o tem, jak dalece i kiedy pomocnym być może chlor w gospodarowaniu wodami brudnemi. Jednocześnie w krótkiem ujęciu przytoczyłem najprostsze sposoby wykonania samego chlorowania.

Obecnie, ponieważ coraz większa liczba cukrowni probuje stosować chlorowanie wody brudnej, podaję charakterystykę chloru, uwzględniając szczególnie te własności, z któremi najczęściej ma się do czynienia w praktyce i które dają wskazówki co do obchodzenia się z samym chlorem.

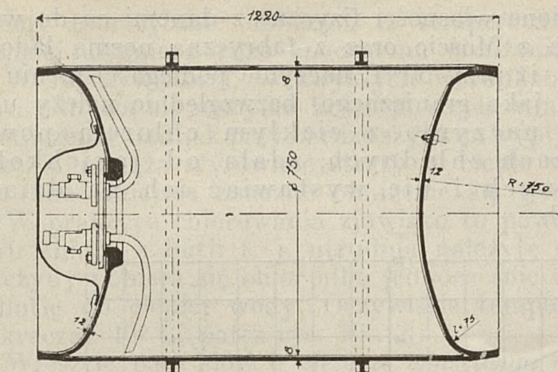
W Polsce ,,Państwowa Fabryka Związków Azotowych'' w Mościcach dostarcza chlor ciekły, stosowany do chlorowania, otrzymując go na drodze elektrolitycznej z soli kuchennej.

Chlor gazowy, bezpośrednio idący z ogniw, zawiera sporo pary wodnej i pewną ilość kwasu solnego. Domieszki te usuwane są przez przeprowadzenie ,,surowego'' chloru przez chłodzone rury kamionkowe i przez naczynia ze stężonym kwasem siarkowym. Oczyszczony i całkowicie odwodniony chlor gazowy oziębia się poniżej temperatury wrzenia chloru ciekłego i poddaje się nieznacznemu, powyżej jednej atmosfery, ciśnieniu. W ten sposób skroplony chlor rozlewa się następnie albo do beczek, albo do butli żelaznych, zaopatrzonych w wentyle mosiężne.

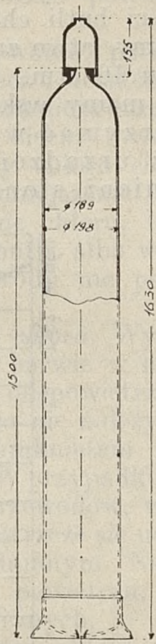
---

*) Gaz. Cukr. **71**, 1932 r., str. 235.

[1]) Gaz. Cukr.. **67**, 1930 r., str. 613; **68**, 1931 r., str. 169 i 199.



Rys. 27. Beczka do chloru ciekłego na 500 *kg* (tara = 500 *kg*).



Rys. 28. Butla do chloru ciekłego na 50 *kg* (tara = 49 *kg*).

Na rysunku 27 przedstawiona jest w przekroju poprzecznym beczka na 500 *kg* chloru o pojemności 400 litrów, zaś na rys. 28—butla na 50 *kg* chloru o pojemności 40 litrów. Naczynia te, stosowane do chloru ciekłego przez wymienioną fabrykę, obliczone są na ciśnienie robocze 16 atm. i sprawdzane są co drugi rok na ciśnienie próbne 31 atm. Ponadto przy nalewaniu nigdy nie wypełnia się naczyń całkowicie, lecz zawsze tak, aby na jeden litr pojemności wypadało nie więcej, niż 1,25 *kg* chloru. Chodzi tu o uniknięcie niebezpieczeństwa, które może być wywołane przez rozszerzalność ciekłego chloru pod wpływem wzrostu temperatury otoczenia przechowywanych naczyń.

W ten lub inny sposób otrzymany chlor ciekły przedstawia ciemny żółto-zielony płyn *wrzący*, pod zwykłem atmosferycznem ciśnieniem, w temperaturze ok. —*34° C*. Oziębiony do wiele niższej temperatury zestala się na krystaliczne ciało żółte o *punkcie topnienia—102° C*.

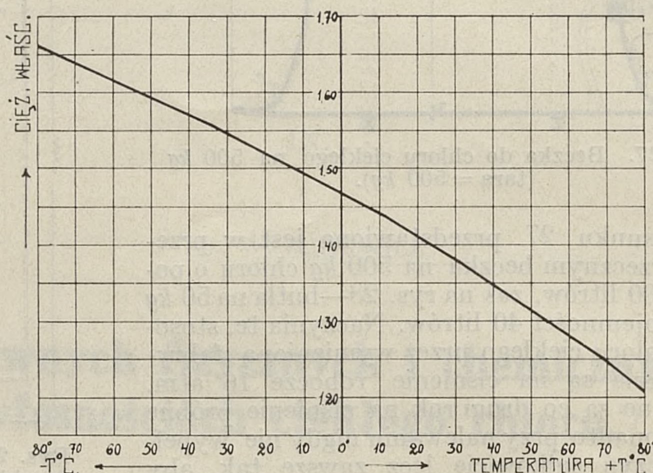
Jego *ciężar właściwy* w temperaturze wrzenia —33,6° C wynosi *1,556* i w miarę wzrostu temperatury maleje w sposób uwidoczniony na wykresie pierwszym (rys. 29) [1]. W pobliżu 69° C ciężar właściwy równa się 1,25 i wówczas, wobec podanego sposobu nalewania chloru do butli, chlor ciekły całkowicie wypełnia naczynie. W takim momencie ciśnienie chloru ciekłego wynosi 23 atm., t. j. ciśnienie robocze naczynia zostaje przekroczone.

Ciśnienie chloru ciekłego zależne jest również od temperatury. Im wyższa jest temperatura chloru, tem większe ciśnienie wywiera on na ścianki naczynia, w którem się znajduje. Z krzywej wykresu drugiego (rys. 30)[2]) widzimy, iż ciśnienie chloru ciekłego w —33,6° C wynosi 1 atm., nieco powyżej 50° C — 16 atm. i w temperaturze krytycznej 146° C ok. 93,5 atm.

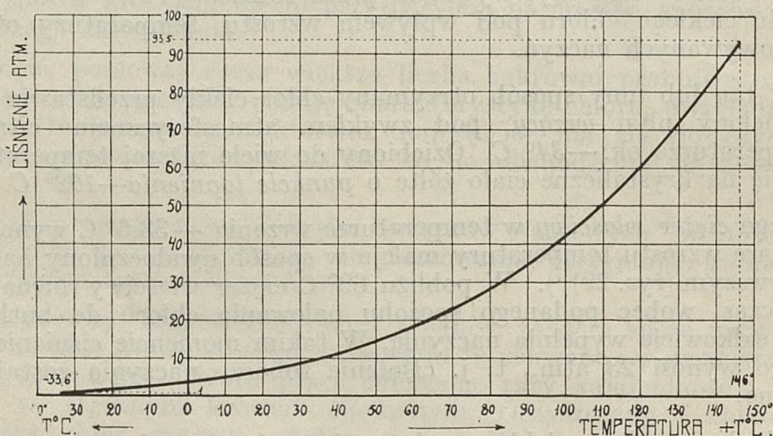
---

[1]) i [2]) Krzywe na wykresach rys. 29 i 30 wykreślone są na podstawie danych Knietsch'a. Ulmann **3**, 1929 r., str. 207.

Zestawiając wymienione własności fizyczne z danemi co do wytrzymałości butli chlorowych z Mościc oraz z fabryczną normą ładowania możemy łatwo zauważyć, iż przy 50° C naczynie podlega ciśnieniu roboczemu 16 atm., którego, jako granicznego, bezwzględnie należy unikać. Stąd mamy wskazówkę: naczynia z ciekłym chlorem powinno się trzymać w miejscach chłodnych, zdala od jakichkolwiek bądź urządzeń grzejnych i nie wystawiać ich na działanie promieni słonecznych.



Rys. 29. Krzywa zmiany ciężaru właściwego chloru ciekłego w zależności od temperatury.



Rys. 30. Krzywa prężności chloru w zależności od temperatury.

Z innych własności fizycznych wspomnieć należy o cieple właściwem i o cieple parowania. W pobliżu 0° C *ciepło właściwe* ciekłego chloru wynosi *0,2262*, a *ciepło parowania 62,7 kal.* Dane te pozwalają zorjentować się, co będzie gdy z butli pobiera się dużo chloru w jednostkę czasu w postaci pary.

Rozpatrując wypływ chloru gazowego z naczynia jako parowanie cieczy z powierzchni, odbywające się jedynie kosztem ciepła własnego,

możemy teoretycznie obliczyć, iż temperatura w pobliżu powierzchni parującej ulegnie bardzo znacznemu obniżeniu.

W rzeczywistości, w zwykłych warunkach chlorowania, parowanie chloru odbywa się nietylko kosztem ciepła własnego, lecz i kosztem ciepła otoczenia. Jednak przy bardzo szybkim wypływie chloru niezawsze ciepło otoczenia nadąża wyrównać straty w cieple własnem cieczy i wówczas może mieć miejsce znaczne obniżenie się temperatury chloru ciekłego. W praktyce chlorowania zjawisko to powoduje zmniejszenie się wypływu chloru z butli t. j. utrudnia należyte dozowanie chloru. Dla tej przyczyny pobiera się chlor albo jednocześnie z kilku butli, albo wstawia się butlę do ciepłej wody. Oczywiście temperatura wody nie powinna przekraczać 40° C (patrz rys. 30).

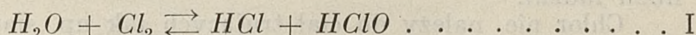
Wreszcie parę słów o *ciężarze właściwym gazowego chloru*. Wydzielający się z butli gryzący chlor gazowy o żółto-zielonej barwie w normalnych warunkach otoczenia jest prawie *2,45 razy* cięższy od powietrza i dlatego po wyjściu z butli opada nadół. Wobec powyższego nie należy ustawiać butli podczas chlorowania w nieprzewiewnem zamkniętem pomieszczeniu, a tem bardziej na wysokich podwyższeniach. W przypadku ostatnim, w razie nieszczelności wentyli lub uszkodzenia przewodów, wydzielający się chlor układa się w dolnej warstwie i zanim spostrzeże się ucieczkę chloru, dostęp do butli zwykle staje się wielce utrudnionym. Najlepiej jest trzymać butle podczas chlorowania na otwartem powietrzu, ochraniając je drewnianym daszkiem od opadów atmosferycznych.

Przystępując do omówienia chemicznych własności chloru przedewszystkiem zaznaczamy, iż ten elektroujemny pierwiastek chemicznie jest nadzwyczaj czynny i dla tej przyczyny nie spotykamy go w przyrodzie w stanie wolnym, lecz zawsze w postaci związanej.

Z własności chemicznych, dla których stosujemy chlor do chlorowania wód brudnych, najwięcej interesuje nas zachowanie się chloru względem wody.

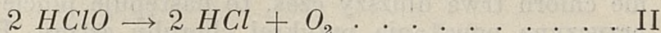
Wprowadzając do wody chlor otrzymujemy *wodę chlorową* o stężeniu zależnem od temperatury wody. Najobficiej, ok. 4 *kg* w 1 m^3 wody, rozpuszcza się chlor w wodzie czystej przy 9°—10° C. Poniżej i powyżej tej temperatury rozpuszczalność chloru zmniejsza się, a w 100° C równa się zeru. Obecność w wodzie chlorków wpływa na zmniejszenie się rozpuszczalności chloru.

Woda chlorowa według Jakowkina[1]) w zwykłej temperaturze nie jest tylko roztworem chloru w wodzie, lecz zawsze zawiera, aczkolwiek w ilościach niewielkich, kwas solny i kwas podchlorawy, które się tworzą w myśl równania (I):



$$H_2O + Cl_2 \rightleftarrows HCl + HClO \quad . . . . \quad I$$

Kwas podchlorawy, jak i jego sole czyli podchloryny, działa silnie *utleniająco*, przyczem sam się rozkłada na chlorowodór i wolny tlen według wzoru:



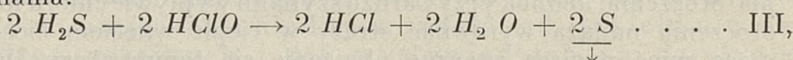
$$2\ HClO \longrightarrow 2\ HCl + O_2 \quad . . . . \quad II$$

Z własności tworzenia się kwasu podchlorawego, przy działaniu chlorem na wodę, korzystamy właśnie chlorując wody brudne. Ten silny środek utleniający utlenia siarczki zawarte w wodzie, niszczy substancję organiczną oraz działa jako środek dezynfekujący.

[1]) Ulmann, **3.** 1929 r., str. 206.

W praktyce chlorowania, jedynie ze względów kalkulacyjnych, stosujemy taką ilość chloru, która pozwala powstrzymać fermentację gnilną oraz pozwala usunąć przykry siarkowodór, będący związkiem trującym.

Utlenianie siarkowodoru przebiega albo aż do wydzielania się siarki w myśl równania:



$$2\,H_2S + 2\,HClO \longrightarrow 2\,HCl + 2\,H_2\,O + \underset{\downarrow}{2\,S} \quad \ldots \quad III,$$

albo aż do powstania kwasu siarkowego.

Przy chlorowaniu wody brudnej o dużej zawartości siarczków daje się zauważyć wyświetlenie się wody wskutek rozkładu czarnych siarczków żelaza i jednoczesnego wydzielenia się białych kłaczków siarki. Wydzielona siarka z biegiem czasu utlenia się dalej, aż do kwasu siarkowego, tworząc w wodzie siarczany. W pewnych warunkach utlenianie się siarkowodoru do kwasu siarkowego przebiega bez wydzielania się siarki.

Ciekawe jest również zachowanie się *metali* względem chloru. Zarówno chlor ciekły jak i gazowy, niezawierający wody, na sucho nie działa na cały szereg metali jak żelazo kute, stal, miedź, bronz fosforowy, mosiądz, cynk i ołów. Natomiast, nawet w obecności śladów wody, wszystkie wyżej wymienione metale, oprócz ołowiu, są nadgryzane przez chlor.

Z tej racji chlor ciekły, starannie odwodniony, przechowywuje się w butlach lub beczkach żelaznych o wentylach mosiężnych, zaś przy urządzaniu stacji chlorowania bełkotkę chlorową i przewody rurowe wykonywa się z ołowiu. O szkodliwem działaniu chloru na metale w obecności wody musimy pamiętać jeszcze w następujących przypadkach, kiedy chodzi o zabezpieczenie naczyń chlorowych.

Pierwszy przypadek mamy, gdy podczas chlorowania wstawiamy butlę do chlorowanej ciepłej wody brudnej. Wówczas, o ile naczynie chlorowe tak jest umieszczone, iż woda chlorowa musi przepływać około niego, następuje nadgryzanie butli od zewnątrz.

Drugi przypadek ma miejsce przy końcowem opróżnianiu naczynia z chloru. Na skutek chwilowego spadku ciśnienia poniżej ciśnienia zewnętrznego może być woda wessana do butli, gdzie reszta pozostałego chloru może spowodować znaczne zniszczenie tem bardziej niebezpieczne, iż jest niewidoczne. Naczynie chlorowe może stracić wiele na swojej wytrzymałości.

Chlor niszczy również urządzenia *cementowe i betonowe* i dlatego, zamiast chlorować w dużych odstojnikach cementowych, przeznaczonych do osiadania zawiesin brudnej wody, lepiej jest wykonać chlorowanie w niewielkiem urządzeniu na ten cel specjalnie ustawionem.

Na zakończenie kilka słów o szkodliwem działaniu chloru na organizm ludzki.

Chlor nie należy do ciał trujących jak np. siarkowodór, lecz przez swe gryzące i duszące własności nie mniejszą szkodę może przynieść organizmowi. Przy wdychaniu chloru powstaje silne podrażnienie błony śluzowej tchawicy i bronch, co wywołuje katar i kaszel. O ile oddziaływanie chloru trwa dłuższy czas, to następuje plucie krwią. Chlor może być przyczyną powstania przykrej choroby astmy. Bez szkody dla zdrowia człowiek może znieść 2—3 miljonową część chloru w powietrzu, a przy przyzwyczajeniu się najwyżej 0,01%.

Jako środek ratunkowy w razie „zatrucia" się chlorem przed okazaniem właściwej pomocy lekarskiej, polecane jest wdychanie pary amonjaku.

STRESZCZENIE.

W związku z zastosowaniem chloru przez cukrownie do gospodarki wodami brudnemi, autor podaje charakterystykę fizycznych i chemicznych własności chloru. Uwzględnione są specjalnie te własności chloru, które mają znaczenie dla praktyki stosowania i obchodzenia się z nim. Na rys. 29 podany jest wykres zależności ciężaru właściwego chloru ciekłego od temperatury, na rys. 30—krzywa prężności chloru w zależności od temperatury.

Chlor ciekły w Polsce produkuje i dostarcza „Państwowa Fabryka Związków Azotowych" w Mościcach.

W. JUREWICZ, Ingénieur.

Quelques propriétés physiques et chimiques du chlore liquide.

Résumé.

Par suite de l'emploi du chlore à l'épuration des eaux résiduaires dans les sucreries l'auteur donne une description des propriétés physiques et chimiques du chlore. L'auteur ne prend en considération que les propriétés du chlore, qui sont d'importance pour la pratique de son emploi. Le graphique Fig. 29 reproduit la dépendance entre le poids spécifique du chlore liquide et la température, le graphique Fig. 30 — la dépendance entre la pression du chlore et la température.

Le chlore est produit en Pologne par „l'Usine d'Etat des Composés d'Azote" à Mościce.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze Wrzesień 1932 r.

X.

Inż. W. JUREWICZ.

Notatka o chlorowaniu wód brudnych w czasie kampanji 1931/32 r.*)

Podczas kampanji w 1931/32 roku kilka cukrowni wprowadziło chlor ciekły, jako środek pomocniczy, do oczyszczania swoich wód brudnych. Z ciekłego chloru, dostarczanego przez Państwową Fabrykę Związków Azotowych w Mościcach korzystały następujące cukrownie: Gostyń, Horodenka, Łaniętа [1]), Opalenica, Środa i Wierzchosławice.

Większa część wymienionych fabryk chlorowała wody brudne zawracane ponownie po odstojnikach do fabrykacji. Najczęściej były to wody spławiakowe. Dwie cukrownie zastosowały chlor do wszystkich swoich wód brudnych, a więc i do zawracanych i do odprowadzanych nazewnątrz, czyli do wody ściekowej. Wreszcie jedna cukrownia chlorowała tylko wodę ściekową, wychodzącą z pól irygacyjnych.

Przeważnie cukrownie doprowadzały chlor gazowy z butli bezpośrednio do wody brudnej. Dwie cukrownie stosowały wodę chlorową, którą przygotowywano przed samem chlorowaniem, doprowadzając chlor gazowy do niewielkiego strumienia wody czystej. Celem otrzymania wody chlorowej te dwie cukrownie, we własnym zakresie, urządziły instalację, podobną do instalacji Dr'-a Picka, opisanej przez nas w Gazecie Cukrowniczej [2]).

Ilość chloru, zużywanego na 1 m^3 wody brudnej, w poszczególnych cukrowniach wynosiła przeciętnie za cały czas chlorowania około *5 g*. W bardzo nielicznych przypadkach zużycie chloru było znacznie większe. Np. w Łaniętach podczas krótkotrwałego chlorowania (6 dni) zużycie chloru wyniosło 29 g/m^3.

Wyniki osiągnięte w cukrowniach, chlorujących wodę zawracaną, wykazały, że chlor działa hamująco na przebieg procesów fermentacyjnych i gnilnych, zachodzących zwykle w stawach lub odstojnikach, przezna-

*) Gaz. Cukr., **71**, 1932 r., str. 254.
[1]) Gaz. Cukr. T **69**. 1931 r., str. 544.
[2]) Gaz. Cukr. T **67**, 1930 r., str. 613.
[3]) Ścieki w cukrowni Gostyń nie zawierają wody dyfuzyjnej i prasowej.

czonych do mechanicznego oczyszczania wody. Ponadto stwierdzono, że woda chlorowana w porównaniu z niechlorowaną ma lepszy zewnętrzny wygląd, jest jaśniejsza, nie posiada gnilnego siarkowodorowego zapachu, a wprowadzona do fabryki, nie stwarza przykrych warunków pracy.

W cukrowniach, które chlorowały wodę ściekową, odprowadzaną przeważnie do niewielkich strumyków, również stwierdzono wpływ dezynfekcyjnych własności chloru. W pobliżu cukrowni, w potoku, przyjmującym oczyszczoną i chlorowaną wodę ściekową nie spotkano, zwykle gromadami rosnących, grzybków wodnych. Oprócz tego spostrzeżono, że dalsze samooczyszczanie się wody, prawie aż do ostatecznej mineralizacji zanieczyszczeń organicznych, odbywa się łagodniej i nazewnątrz mniej widocznie, niż w latach, kiedy nie stosowano chlorowania; np. w cukrowni Gostyń, odprowadzającej ścieki[3]) o utlenialności ok. 107 *mg* $KMnO_4$/litr, znaleziono, że *osiem kilometrów* poniżej dopływu ścieków woda w rzece miała utlenialność 34 *mg*., bardzo zbliżoną do utlenialności wody rzecznej powyżej dopływu ścieków (29 *mg*.). Takie znaczne obniżenie się utlenialności jest niewątpliwie dowodem intensywnie przebiegającego samooczyszczania się wody, chociaż samego przebiegu tego zjawiska po zewnętrznym wyglądzie nie można było zauważyć. Na całej wymienionej przestrzeni rzecznej woda stale była klarowna, przezroczysta i bez zapachu.

Na podstawie poczynionych spostrzeżeń należy stwierdzić, że chlor ciekły, niewątpliwie, jako środek pomocniczy przy oczyszczaniu wód brudnych jest pożyteczny, szczególnie zaś w zastosowaniu do wód brudnych zawracanych jak np. do wody spławiakowej.

Według posiadanych przez nas danych większa część wymienionych cukrowni będzie prowadziła chlorowanie nadal oraz w nadchodzącą kampanję kilka innych cukrowni ma zamiar również stosować chlorowanie. Świadczyłoby to o rzeczywistej przydatności chloru w gospodarowaniu wodami brudnemi.

STRESZCZENIE.

Autor podaje notatkę sprawozdawczą o wynikach, osiągniętych przez zastosowanie chloru do gospodarki wód brudnych w kilku cukrowniach. Chlorowano wody brudne, zawracane np. spławiakowe, jak również wody ściekowe po wyjściu z pól irygacyjnych. Na podstawie poczynionych spostrzeżeń należy stwierdzić, że chlor, jako środek pomocniczy przy oczyszczaniu wód brudnych jest pożyteczny, szczególnie zaś przy zastosowaniu do wód zawracanych. Poza tem zauważono, że chlorowanie wód brudnych dodatnio wpływa na proces samooczyszczania się wody.

W. JUREWICZ, Ingénieur.

Note sur le chlorurage des eaux sales pendant la campagne de 1931/32.

Résumé.

L'auteur présente un compte rendu et les résultats du chlorurage des eaux sales dans plusieurs sucreries. On essaya de chlorurer les eaux sales qui étaient réemployées à nouveau, par exemple les eaux des transporteurs hydrauliques et les eaux résiduaires qui avaient passé par les champs d'épandage. En se fondant sur ses observations, l'auteur constate, que le chlore est un moyen auxiliaire très utile pour l'épuration des eaux sales, spécialement si il est appliqué aux eaux qui sont réemployées à nouveau. On remarqua en outre, que le chlorurage des eaux sales influençait avantageusement l'autoépuration de ces eaux.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Wrzesień 1932 r.



XI.

Inż. W. JUREWICZ.

O oznaczaniu tlenu rozpuszczonego w wodzie.*)

Wody powierzchniowe z naturalnych zbiorników wód użyteczności publicznej zawierają zawsze pewną ilość rozpuszczonego tlenu, który pobierają z atmosfery, a częściowo z wydzielających go roślin wodnych. Rozpuszczalność tlenu w wodzie zależy od jej temperatury i od atmosferycznego ciśnienia. Tablica I podaje wartości nasycenia tlenem czystej wody przez powietrze wolne od dwutlenku węgla (CO_2) i od amonjaku (NH_3).

TABLICA I
Rozpuszczalność tlenu w wodzie.

T^0 C wody	Stopień nasycenia		T^0 C wody	Stopień nasycenia	
	w *mg/litr.*	w *cm³/litr.*		w *mg/litr.*	w *cm³/litr.*
0	14,57	10,19	16	9,85	6,89
1	14,17	9,91	17	9,65	6,75
2	13,79	9,64	18	9,45	6,61
3	13,43	9,39	19	9,27	6,48
4	13,07	9,14	20	9,10	6,36
5	12,74	8,91	21	8,91	6,23
6	12,41	8,68	22	8,74	6,11
7	12,11	8,47	23	8,58	6,00
8	11,81	8,26	24	8,42	5,89
9	11,53	8,06	25	8,27	5,78
10	11,25	7,87	26	8,11	5,67
11	11,00	7,69	27	7,95	5,56
12	10,75	7,52	28	7,81	5,46
13	10,51	7,35	29	7,67	5,36
14	10,28	7,19	30	7,52	5,26
15	10,07	7,04			

Widzimy, iż w 0° C stopień nasycenia wody tlenem wyrażony w miligramach na litr wynosi 14,57, a w miarę wzrostu temperatury wartość ta maleje i w temperaturze 30° C osiąga 7,52.

*) Gaz. Cukr., **73**, 1933., str. 4.

Zwykle czyste wody powierzchniowe, nadające się do picia dla ludzi i zwierząt oraz do życia ryb, zawierają wolny tlen w ilości bliskiej do nasycenia. O ile wody te są zanieczyszczone substancją organiczną lub innemi związkami „utlenialnemi", to im większe będzie zanieczyszczenie, tem mniej w nich będzie wolnego tlenu, a nawet może go nie być wcale. A więc z ilości wolnego tlenu rozpuszczonego w wodzie, lub z różnicy pomiędzy ilością tlenu potrzebnego do nasycenia wody w danej temperaturze, a znalezioną ilością wolnego tlenu, czyli z t. zw. **niedoboru tlenu** sądzić możemy o czystości wody badanej.

Zwracamy uwagę, iż niedobór tlenu niekoniecznie wskazuje na pewne zanieczyszczenie wody. W próbie, pobranej ze znacznej głębiny cichej względnie mało ruchliwej wody zbiornika użyteczności publicznej, możemy również stwierdzić niedobór tlenu. W danym przypadku niedobór tlenu jest wynikiem warunków niedogodnych do pochłaniania tlenu przez wodę.

O zanieczyszczeniu substancją organiczną wód powierzchniowych wnioskować można nietylko z ilości rozpuszczonego tlenu i niedoboru tlenu, lecz i według **zużycia tlenu** t. j. według zmniejszenia się ilości wolnego tlenu w wodzie, podczas jej przechowywania w szczelnie zamkniętej flaszce w określonych warunkach. W powierzchniowych wodach czystych, nawet po dłuższem przechowywaniu, ilość wolnego tlenu zmniejsza się w bardzo nieznacznym stopniu czyli zużycie tlenu jest minimalne. W wodach zanieczyszczonych związkami organicznemi ilość wolnego tlenu bardzo prędko maleje i tem prędzej, im więcej zawierają one zanieczyszczeń, pochodzących bądź ze ścieków gospodarstwa domowego, bądź też ze ścieków przemysłowych.

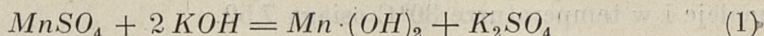
W bardzo zanieczyszczonych wodach zużycie tlenu może być tak znaczne, iż wolny tlen, rozpuszczony w tej wodzie, znika w ciągu paru godzin. Tego rodzaju wody zaliczone być muszą do wód ściekowych.

Wody ściekowe, znacznie zanieczyszczone związkami organicznemi, zwykle nie posiadają wolnego tlenu, natomiast potrzebują go, niekiedy w ilościach znacznych na rozkład substancji organicznej. Pewną część wymaganego tlenu zużywają bakterje niszczące organiczne zanieczyszczenia wody i dlatego zapotrzebowanie tlenu nazywa się biochemicznem. Według wielkości **biochemicznego zapotrzebowania tlenu** możemy sądzić o stopniu zanieczyszczenia wód ściekowych.

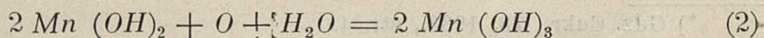
Z powyższego wynika, jak ważną jest umiejętność oznaczenia tlenu rozpuszczonego w wodzie, aby móc stwierdzić **ilość rozpuszczonego tlenu, niedobór tlenu, zużycie tlenu** i **biochemiczne zapotrzebowanie tlenu,** a tem samem móc scharakteryzować badaną wodę względnie wydać o niej opinję.

Z metod oznaczania tlenu, rozpuszczonego w wodzie, podajemy opis najbardziej rozpowszechnionej **jodometrycznej metody Winkler'a,** stosowanej w dziale oczyszczania wód ściekowych Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego i w pracowniach ściśle współpracujących z Międzyministerjalną Komisją ochrony rzek w Polsce.

Metoda ta polega na tem, że dodając do wody roztworu soli manganawej i alkalicznego roztworu jodku potasowego, wytwarzamy w pierwszej chwili biały osad wodorotlenku manganawego, który pod wpływem wolnego tlenu rozpuszczonego w wodzie przechodzi w mniej lub więcej (zależnie od zawartości tlenu) zabarwiony na brunatno wodorotlenek manganowy.

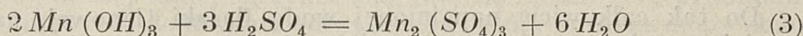


$$MnSO_4 + 2\,KOH = Mn\cdot(OH)_2 + K_2SO_4 \quad (1)$$

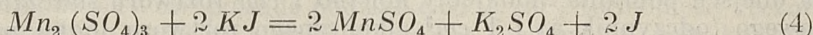


$$2\,Mn\ (OH)_2 + O + H_2O = 2\,Mn\ (OH)_3 \quad (2)$$

Następnie, po zakwaszeniu kwasem siarkowym, otrzymujemy sól manganową, która z jodku potasowego wydziela wolny jod.



$$2\,Mn\,(OH)_3 + 3\,H_2SO_4 = Mn_2\,(SO_4)_3 + 6\,H_2O \qquad (3)$$



$$Mn_2\,(SO_4)_3 + 2\,KJ = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 2\,J \qquad (4)$$

Według ilości wydzielonego jodu, oznaczonej przez miareczkowanie mianowanym roztworem tiosiarczanu sodowego, znajdujemy, w myśl powyższych równań, ilość tlenu rozpuszczonego w wodzie.

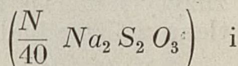
Jak widzimy metoda Winkler'a wymaga całego szeregu odczynników. W dziale oczyszczania wód ściekowych C. L. C. stosowane są następujące:

a) Roztwór siarczanu manganawego, zawierający w litrze 480 *g* $MnSO_4$.

b) Alkaliczny roztwór jodku potasowego, zawierający w litrze 150 *g* KJ i 700 *g* KOH (pro analysi).

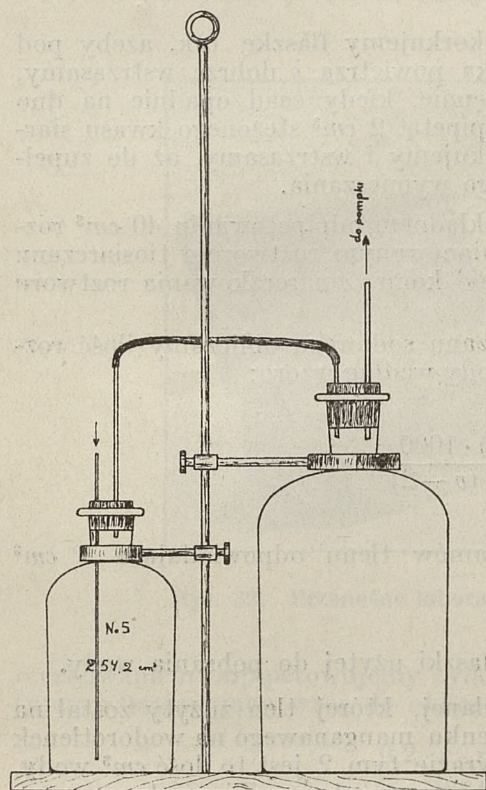
c) Stężony kwas siarkowy o ciężarze właściwym 1,84.

d) Mianowany roztwór tiosiarczanu sodowego, którego 1 cm^3 odpowiada 0,2 *mg* tlenu.



$\left(\frac{N}{40}\;Na_2\,S_2\,O_3\right)$ i

e) Roztwór skrobi, stosowanej jako wskaźnik przy miareczkowaniu.



Rys. 31. Przyrząd do pobierania próbki wody.

Celem oznaczenia w wodzie rozpuszczonego tlenu pobieramy próbkę badanej wody do specjalnie na ten cel przeznaczonej flaszki o dokładnie znanej pojemności ($\sim$ 250 cm^3). Przy pobieraniu unikamy wszelkich możliwości, ułatwiających wodzie porywanie i pochłanianie tlenu z atmosfery. Istnieje cały szereg przyrządów do pobierania próby. Na rysunku 31 uwidoczniony jest najprostszej konstrukcji jeden z takich przyrządów, który składa się z flaszki tlenowej i litrowej butli pomocniczej odpowiednio z sobą połączonych.

Każda z zakorkowanych flaszek posiada po jednej otwartej rurce szklanej. Połączywszy otwartą rurkę flaszki pomocniczej z małą pompką powietrzną, zanurzamy przyrząd do wody pobieranej i usuwamy z flaszek powietrze zapomocą pompki. Otwartą, prawie do dna dochodzącą, rurką flaszki tlenowej wstępuje woda do tej flaszki i po jej napełnieniu przechodzi do flaszki pomocniczej. Na skutek takiego przepływu wody w przyrządzie mamy to, że pierwsze porcje wstępującej wody, mieszające się z powietrzem przyrządu, przechodzą do flaszki pomocniczej, zaś we flaszce

tlenowej zbiera się woda pod względem zawartości tlenu odpowiadająca rzeczywistości.

Do tak całkowicie napełnionej wodą flaszki tlenowej, natychmiast na miejscu pobrania, dodajemy kolejno 1 cm^3 roztworu siarczanu manganawego (odczynnik a) i 1 cm^3 alkalicznego roztworu jodku potasowego (odczynnik b). Odczynniki wprowadzamy zapomocą specjalnych pipet, zanurzając ich koniec głęboko do próby — prawie do dna. Zawdzięczając takiemu wprowadzeniu a także temu, że mamy do czynienia z bardzo stężonemi odczynnikami (ciężar właściwy większy od wody) osiągamy to, iż cała ilość wprowadzonych odczynników zostaje w dolnej części flaszki, a odpowiadająca im objętość wody zostaje wypchnięta z flaszki nazewnątrz.

Po wprowadzeniu odczynników korkujemy flaszkę tak, ażeby pod korkiem nie było żadnego pęcherzyka powietrza i dobrze wstrząsamy, obracając kilkakrotnie flaszkę. Następnie, kiedy osad opadnie na dno ($^1/_2$ — 1 godz.), wlewamy, jak wyżej, pipetą 2 cm^3 stężonego kwasu siarkowego (odczynnik c), ponownie korkujemy i wstrząsamy, aż do zupełnego rozpuszczenia się osadu i dobrego wymieszania.

Po odkorkowaniu flaszki i po dokładnem odpipetowaniu 40 cm^3 roztworu, pozostałość miareczkujemy mianowanym roztworem tiosiarczanu sodowego (odczynnik d), używając pod koniec miareczkowania roztworu skrobi jako wskaźnika.

Z ilości zużytych n cm^3 tiosiarczanu sodowego obliczamy ilość rozpuszczonego tlenu w litrze badanej wody według wzoru:

$$x = \frac{0{,}2 \cdot v \cdot n \cdot 1000}{(v - 40)\ (v - 2)}\ mg.$$

gdzie:

0,2 — jest to ilość miligramów tlenu odpowiadająca 1 cm^3 $\frac{N}{40}\ Na_2S_2O_3$.

v — pojemność w cm^3 flaszki użytej do pobrania wody.

$(v - 2)$ — Objętość wody badanej, której tlen zużyty został na utlenienie wodorotlenku manganawego na wodorotlenek manganowy. W wyrazie tym 2 jest to ilość cm^3 wody, wypchniętej z flaszki przez odczynniki *a* i *b*.

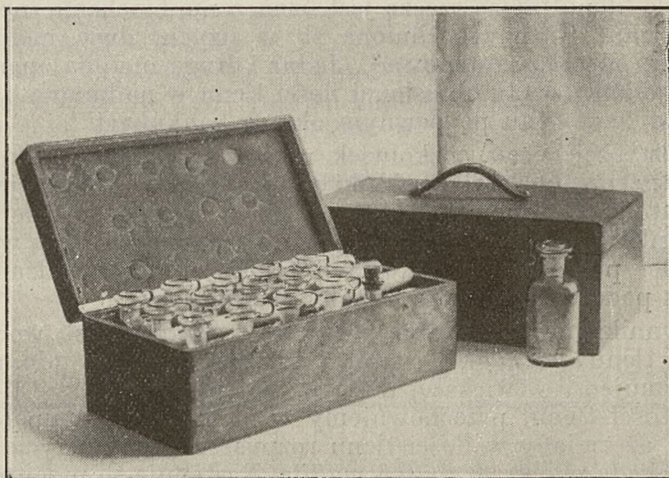
$(v - 40)$ — Objętość wody użytej do miareczkowania w cm^3.

Otrzymany wynik zamiast w miligramach tlenu na litr może być wyrażony w cm^3/litr, mnożąc znalezioną ilość miligramów przez spółczynnik 0,7. Wyrażając w cm^3 mamy na myśli, jaką objętość zajmuje znaleziona ilość tlenu w 0°C pod ciśnieniem 760 *mm*.

Opisana metoda jest bardzo prosta i łatwa w wykonaniu. Pewną uciążliwą jej stroną jest konieczność wykonania czynności dodawania odczynników *a* i *b* natychmiast po pobraniu próby, a więc w terenie często w znacznej odległości od osiedli. Dla udogodnienia poleca się mieć małe przenośne laboratorjum w postaci skrzynki uwidocznionej na rysunku 32.

Na rysunku mamy dwie jednakowe skrzynki: jedną otwartą, drugą zamkniętą. W każdej takiej skrzynce znajdują się flaszki z odczynnikami; 3 specjalne pipety do dodawania odczynników, których rozszerzony zbiorniczek o pojemności 3 cm^3 posiada podziałkę co $1/_2$ cm^3; termometr; ręcznik oraz 10 flaszek do pobierania prób z ukośnie ściętemi u dołu korkami szlifowanemi. Flaszki próbne mają pojemność ok. 250 cm^3 lub ok. 150 cm^3, która ściśle jest wymierzona i wypisana na samej butli. Ażeby uniknąć wymiany korków, a tem samem zmiany pojemności flaszki, każda flaszka i jej korek posiada jeden i ten sam numer porządkowy.

Zaznaczamy, iż, używając flaszki o pojemności ok. 150 cm^3, dodajemy dwukrotnie mniejszą ilość odczynników i, zamiast 40 cm^3, przed mia-



Rys. 32. Przenośne laboratorjum do oznaczania tlenu.

reczkowaniem odpipetowujemy tylko 20 cm^3. W danym przypadku stosujemy następujący wzór do obliczania:

$$x = \frac{0{,}2 \cdot v \cdot n \cdot 1000}{(v - 20)\ (v - 1)}\ mg/litr.$$

Mając oznaczoną ilość wolnego tlenu i korzystając z tablicy rozpuszczalności tlenu w wodzie (I) znajdujemy **niedobór tlenu** do nasycenia. W tym celu odejmujemy znalezioną ilość wolnego tlenu od ilości tlenu wymaganej do nasycenia badanej wody w temperaturze, jaką ta woda miała w chwili pobrania próby. Pobierając próbę do oznaczeń tlenowych zawsze mierzy się temperaturę wody.

tlen nasycenia — tlen znaleziony = niedobór tlenu.

Oznaczenie **zużycia tlenu** również nie nastręcza żadnych trudności. Pobierając próbę do oznaczenia wolnego tlenu, jednocześnie inną flaszkę tlenową napełniamy całkowicie badaną wodą i natychmiast ją korkujemy, nie dodając żadnych odczynników. Przy korkowaniu zwracamy uwagę

ażeby pod korkiem nie było pęcherzyków powietrza. Następnie w razie badania wody czystej pozostawiamy flaszkę przez 48 godzin w spokoju w temperaturze + 20° C, a jeżeli mamy do czynienia z wodami zanieczyszczonemi, to czas stania zmniejszamy do 24, 12 a nawet do 6 godzin. W ostatnim przypadku t. j. przy badaniu wód zanieczyszczonych lub przy wodach ściekowych poleca się obok oznaczania zużycia tlenu przeprowadzić próbę na gnicie [1]).

Po upływie obranego czasu stania oznaczamy wyżej opisanym sposobem zawartość tlenu w przechowywanej wodzie. Odejmując znalezioną ilość tlenu od ilości wolnego tlenu, znalezionej w tejże samej, lecz świeżej wodzie, otrzymujemy poszukiwane **zużycie tlenu.**

tlen wody świeżej — tlen wody przechowywanej = zużycie tlenu.

O wiele kłopotliwszą rzeczą jest oznaczenie biochemicznego zapotrzebowania tlenu. Rozpowszechnione są w użyciu dwie metody: **metoda rozcieńczeń** i **metoda azotanowa** [2]). Jedna i druga metoda oparte są na dodaniu do badanej wody określonej ilości tlenu w nadmiarze i na oznaczeniu zużycia tego tlenu po pewnym okresie „inkubacji".

Metoda rozcieńczeń, aczkolwiek niezawsze nadaje się do pracy w terenie ze względu na detale techniki samego wykonania, to jednak lepszą jest od metody azotanowej, ponieważ zbliża się ona bardziej do naturalnych warunków rozcieńczenia wód ściekowych wodą czystą w zbiornikach użyteczności publicznej, do których ścieki są odprowadzane — dla tej przyczyny podajemy tu opis metody rozcieńczeń.

Odczynnikiem niezbędnym przy tej metodzie jest woda o znanej zawartości tlenu ~ 8 *mg/litr.* i której zużycie tlenu jest minimalne. Wodę taką otrzymujemy w większej ilości w ten sposób, że czystą wodę o znanej zawartości tlenu, przechowujemy w cieplarce w temperaturze 20° C tak długo, aż zmiany w ilości tlenu rozpuszczonego (zużycie tlenu) po 5 dniach nie będą przekraczały 0,6 *mg/litr.* Następuje to przeważnie po 8 — 10 dniach. Stwierdzenie ilości tlenu w odczynniku i zużycie tlenu oznaczamy metodą Winkler'a. Wodę do próbnych flaszek nalewamy zawsze zapomocą lewaru, ażeby uniknąć wpływu powietrza w czasie nalewania.

Przystępując do oznaczenia biochemicznego zapotrzebowania tlenu w wodzie badanej, przedewszystkiem stwierdzamy ilość rozpuszczonego w niej tlenu. Wody ściekowe zwykle nie zawierają tlenu lub tak mało, że możemy ilość tę przyjąć za zero. Następnie staramy się wypośrodkować, jakie zastosować rozcieńczenie ścieków. Należy starać się wziąć takie rozcieńczenie, ażeby zużycie tlenu rozcieńczonej wody wynosiło conajmniej 2 *mg/litr.* i ażeby w próbie po inkubacji pozostało nie mniej jak 1 *mg/litr.* wolnego tlenu. Wskazanem jest brać zawsze szereg rozcieńczeń np. przy wodzie dyfuzyjnej 10, 1 i 0,1 cm^3 do jednego litra odczynnika.

Samo wykonanie oznaczenia przeprowadzamy w sposób następujący:

Do litrowej kolby miarowej nalewamy do połowy wody - odczynnika czyli wody rozcieńczającej, dodajemy pipetą określoną ilość cm^3 badanej wody i do kreski dopełniamy wodą rozcieńczającą. Wody te nalewamy zapomocą lewara. Następnie wstawiamy do kolby inny lewar, poruszając nim, dobrze mieszamy próbę i ściągamy do 2 flaszek tlenowych wodę, napełniając nią obie flaszki całkowicie. Pierwsze porcje przy ścią-

[1]) Gaz. Cukr. **71**, 1932, 276.

[2]) Standard Methods for the examination of Water and Sewage Publ. Off. American Public Health Association, New York, 1925.

ganiu wody zawsze wylewamy. Jedną flaszkę po zakorkowaniu wstawiamy do cieplarki o temperaturze 20° C, w drugiej zaś oznaczamy ilość wolnego tlenu. Jednocześnie z próbą wstawiamy do cieplarki flaszkę z wodą rozcieńczającą, której zawartość wolnego tlenu jest już znana. Po 5 dniach stania w cieplarce w obydwu flaszkach oznaczamy zawartość rozpuszczonego tlenu.

Z otrzymanych danych, które wyrażamy w *mg/litr* obliczamy według poniżej podanego wzoru biochemiczne zapotrzebowanie tlenu.

$$x = \frac{a - b - c}{m} \cdot 100 \; mg/litr.$$

gdzie:

x — biochemiczne zapotrzebowanie tlenu w *mg/litr*,
a — ilość tlenu, rozpuszczonego w m % rozcieńczeniu ścieków przed inkubacją w *mg/litr*,
b — ilość wolnego tlenu w tejże próbie po okresie inkubacji w *mg/litr*,
c — zużycie tlenu wody rozcieńczającej w *mg/litr*,
m — stopień rozcieńczenia ścieków w %-ach.

Na zakończenie kilka słów o praktycznem zastosowaniu opisanych oznaczeń tlenu.

Jako przykład przytoczę wyniki badań, których celem było stwierdzenie, jaki wpływ wywierają ścieki na wodę rzeczki, do której są one odprowadzane.

TABLICA II

Wyniki badań nad wpływem ścieków na jakość wody w rzece.

Numer próby	1	2	3	4	5
Miejsce pobrania próby	Z rzeki powyżej dopływu ścieków	Z kanału ściekowego	Z rzeki poniżej dopływu ścieków: o 50 *m*	o 4 *klm*	o 8 *klm*
Temperatura wody	6,5°	7°	7°	6,5°	6,5°
Stopień nasyceń tlenem w *mg/litr*	12,26	12,11	12,11	12,26	12,26
Ilość rozpuszczonego tlenu *mg/litr*	11,06	0	6,7	7,92	10,2
Niedobór tlenu *mg/litr* . . .	1,20	12,11	5,41	4,34	2,06
Zużycie tlenu *mg/litr* . . .	2,11	—	6,7	7,46	2,16

Z danych na tablicy II widzimy, że woda z rzeczki powyżej dopływu ścieków jest wodą czystą. Zawiera ona rozpuszczonego tlenu w ilości zbliżonej do nasycenia (11,06 *mg/litr*). Niedobór tlenu wynosi 1,2 *mg/litr*, a zużycie tlenu po 48 godzinach — 2,11 *mg/litr*. Według zużycia tlenu woda ta zbliżona jest do wód stawowych.

Co do ścieków, to te nie zawierają wcale wolnego tlenu. Chcąc określić stopień ich zanieczyszczenia należałoby oznaczyć biochemiczne zapotrzebowanie tlenu. Sądząc z danych, dotyczących próby wody o 50 *m* poniżej spływu ścieków wymienione biochemiczne zapotrzebowanie tlenu wypadłoby dość znaczne.

Woda rzeczki po przyjściu ścieków zawiera o wiele mniej wolnego tlenu (6,7 *mg/litr*) posiada o wiele większy niedobór tlenu (5,41 *mg/litr*) i zużycie tlenu po 48 godzinach wynosi powyżej 6,7 *mg/litr*.

Z powyższego wynika, że ścieki są bardzo zanieczyszczone i wywierają wyraźny wpływ na wodę rzeczki.

Rozpatrując dane prób o 4 i 8 *km* poniżej spływu ścieków spostrzegamy, iż w miarę oddalania się od miejsca spływu zawartość rozpuszczonego tlenu coraz wzrasta; niedobór tlenu i zużycie tlenu coraz maleje i woda staje się podobną do wody powyżej dopływu ścieków.

Ostatecznie na podstawie przytoczonych danych twierdzić możemy, iż wpływ ścieków na wodę rzeczki nie jest zbyt wielki, skoro proces samooczyszczania się wody na ośmio-kilometrowej przestrzeni prawie że się zakańcza.

STRESZCZENIE.

Autor omawia sprawę oznaczania tlenu rozpuszczonego w wodzie z punktu widzenia oceny wód pod względem czystości i wskazuje, że celem tego oznaczenia jest stwierdzenie bądź ilości tlenu rozpuszczonego, bądź — niedoboru tlenu, bądź zużycia tlenu lub też określenie wielkości biochemicznego, zapotrzebowania tlenu.

Podana jest tablica rozpuszczalności tlenu w wodzie czystej w zależności od temperatury. Następnie opisana jest dokładnie jodometryczna metoda Winkler'a oznaczania tlenu w wodzie oraz metoda rozcieńczeń do oznaczania biochemicznego zapotrzebowania tlenu. Zamieszczony jest rysunek przyrządu do pobierania prób wody oraz fotografja przenośnego laboratorjum do oznaczania tlenu (Rys. 31 i 32).

W zakończeniu przytoczony jest przykład oznaczania tlenu, rozpuszczonego w wodzie rzecznej, w celu stwierdzenia stopnia zanieczyszczenia wody tej przez doprowadzane ścieki.

W. JUREWICZ, Ingénieur.

Le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau.

Résumé.

L'auteur examine la question du dosage de l'oxygène, dissous dans l'eau, au point de vue de l'appréciation de la pureté de l'eau et indique les buts de ce dosage, qui peuvent être les suivants: détermination de la quantité d'oxygène dissous, détermination du manque d'oxygène, détermination de la consommation de l'oxygène et détermination de la quantité d'oxygène, nécessaire sous un rapport biochimique.

Un tableau spécial reproduit la dépendance entre la température et la solubilité de l'oxygène dans l'eau pure. La méthode iodométrique de Winkler du dosage de l'oxygène dans l'eau et la méthode de dilution pour le dosage de l'oxygène, nécessaire sous rapport biochimique, sont décrites en détail. La reproduction d'un appareil servant à prélever les échantillons d'eau et la photographie d'un laboratoire transportable pour le dosage de l'oxygène (Fig. 31 et 32) sont représentées ensuite.

L'auteur achève son étude en donnant un exemple du dosage de l'oxygène dissous dans une eau de rivière; ce dosage avait pour but la détermination du degré auquel l'eau de rivière était rendue impure par les eaux résiduaires qui y étaient envoyées.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Czerwiec 1933 r.

XII.

Inż. W. JUREWICZ.

Kontrola wód brudnych.*)

Z czynników, stosowanych przy przerobie cukru z buraków, bardzo wielkie znaczenie posiada woda. Wodę używamy do spławiania i mycia buraków, do otrzymywania soku i usuwania wysłodków, do wytwarzania pary i skraplania oparów. Ponadto stosujemy wodę do oczyszczania gazu saturacyjnego, przemywania błotniarek, bielenia cukru, prania serwet, chłodzenia maszyn i t. d. Prawie niema stacji w cukrowni, która obchodziłaby się bez wody.

Ilości zużywanej wody przez poszczególne działy fabryczne, oraz przez poszczególne cukrownie nadzwyczaj są rozmaite. Zużycie wody w cukrowniach polskich waha się od 150% do 1600%, licząc na przerabiane buraki. Najwięcej jednak jest takich cukrowni, które przeciętnie zużywają około 1000%. O ilości wody, wprowadzanej do fabryki możemy sądzić według wydajności istniejących czynnych pomp wody czystej.

Wobec znacznej ilości zużywanej wody należałoby prowadzić *ilościową kontrolę*, która dałaby podstawę do racjonalnego zmniejszenia ilości wprowadzanej wody, a tem samem do zmniejszenia ilości ścieków. Ile wody wprowadzamy — tyle też jej odprowadzamy, ponieważ w końcowych produktach fabrykacji, jak cukier, melas, jest bardzo mało wody, a woda, zawarta w mokrych wysłodkach, równoważy się mniej więcej z wodą, wprowadzaną z burakami. Oczywiście, powstają pewne straty przy obiegu wody np. przez parowanie, lecz są to straty znikome w porównaniu z wymienioną ilością 1000%. Z powyższego wynika, że im więcej wprowadzamy wody czystej, tem więcej będzie wód brudnych, tem większe będą tereny i urządzenia oczyszczające i tem większe będą koszty oczyszczania ścieków.

Niestety, kontrola ilości wody zużywanej na poszczególne stacje jest utrudniona, wobec braku odpowiednich norm zużycia. Prawda, że w tej sprawie w literaturze cukrowniczej spotykamy cały szereg danych, lecz

*) Gaz. Cukr., **71**, 1932 r., str. 276.

są one pomiędzy sobą nieuzgodnione i w niektórych przypadkach znacznie się różnią.

Nie mniejsze, a raczej większe znaczenie posiada *jakościowa kontrola wód.*

Sprawdzanie jakości wody, idącej do fabrykacji cukru, ma na celu uniknięcie przykrych niespodzianek, jak utrudnionej roboty na dyfuzji z powodu pienienia się soków lub powstania „żabiego skrzeku" przez użycie brudnej wody do mycia buraków, względnie przez wprowadzenie jej do soku. Ważną jest również czystość wody, idącej na zabiał cukru. Częsta i umiejętna kontrola wody skroplonej, zasilającej kotły parowe, daje gwarancję uniknięcia dłuższych przestojów, wywołanych przez uszkodzenie płomienic lub rurek kotłów wodnorurkowych. Wreszcie sprawdzanie jakości wód brudnych pozwala orjentować się w przebiegu ich oczyszczania, co jest nader ważne dla należytego prowadzenia stacji oczyszczania ścieków.

Różne wody, zależnie od ich przeznaczenia i od celu samej kontroli, bada się albo *jednorazowo*, albo poddaje je się *stałej kontroli.*

Dla czystej wody, pobieranej z jednego i tego samego źródła, wystarczyć może badanie jednorazowe, natomiast wody skroplone należy badać stale, możliwie często. Np. wodę z automatów warnikowych należy często badać podczas opróżniania warnika. Przy spuszczaniu waru, o ile wężownica grzejna posiada pęknięcie, następuje wyrównanie ciśnień w komorze warnika i w elementach grzejnych. Jest to moment kiedy cukier łatwo może przedostać się do wężownicy grzejnej, stamtąd z wodą skroploną do wodniarki i do kotłów parowych.

Wody brudne z poszczególnych punktów stacji ścieków bada się w takich odstępach czasu, jak tego wymaga zastosowany sposób oczyszczania. Wodę ściekową odprowadzaną do naturalnych zbiorników wód, wystarczy zbadać raz na dobę. W ostatnim przypadku chodzi o to, czy ścieki po oczyszczeniu odpowiadają tymczasowym warunkom, wymaganym przez Ministerstwo Spraw Wewnętrznych.

Wspomniane warunki, ogłoszone jako „Tymczasowe normy oczyszczania ścieków" w dzienniku urzędowym M. S. Wewn. Nr. 11 z dnia 15 lipca 1930 r., w streszczeniu przedstawiają się w sposób następujący[1]).

1. Ścieki nie powinny zawierać ciał i związków trujących.

2. Ścieki mogą zawierać tylko niewielkie ilości zawiesin, nieprzekraczające 60 *mgr* suchej substancji na 1 litr wody. (Jest to jeden z cięższych warunków).

3. Temperatura ścieków przy wpuszczaniu ich do naturalnych zbiorników wodnych nie powinna przekraczać $+ 40^0C$.

4. Ścieki wpuszczone do zbiorników wód naturalnych nie powinny mieć wyraźnego kwaśnego lub alkalicznego odczynu: *pH* wynosić powinno od 6,0 do 8,0, ponieważ taki odczyn jest nieszkodliwy dla fauny i flory wodnej i są to optymalne granice dla życia drobnoustrojów, biorących udział w samooczyszczeniu się wody.

5. Ścieki nie powinny mieć żadnego wyraźnego zapachu jak np. gnilnego, fekalnego i t. p. Zapach nieokreślony, jak ziemny, stęchły, nie mogą być brane pod uwagę.

---

[1]) Gaz. Cukr., **67**, 1930 r., str. 555.

6. Ścieki nie powinny mieć żadnego wyraźnego zabarwienia.

7. Ścieki oraz ich rozcieńczenia w pewnym stosunku wodą z odbiornika nie powinny gnić w ciągu 5 dni w próbkach, pobranych do zamkniętych naczyń szklanych, przechowywanych przy + 20°C. Stopień rozcieńczenia (przy badaniu) nie powinien przekraczać stopnia rozcieńczenia, jaki bywa przy spuszczaniu ścieków podczas najniższego poziomu wody w odbiorniku. Wskaźnikiem gnicia jest obecność siarkowodoru.

8. Ścieki nie powinny tworzyć na powierzchni błonek, składających się z tłuszczów zwierzęcych lub roślinnych, albo z produktów naftowych. (Te składniki w cukrowniczej wodzie ściekowej spotykamy w minimalnych ilościach).

9. Ścieki nie powinny tak zmieniać składu fauny i flory wodnej naturalnych zbiorników, żeby te zmiany wskazywały na wyraźne zanieczyszczenie tych zbiorników, lub też, żeby w nich dawał się zauważyć zanik normalnego życia stworzeń wodnych, w szczególności ryb.

10. Ścieki nie powinny zawierać takich zawiesin, które wyraźnie wskazują na zanieczyszczenie wody ściekowej fekaljami ludzkiemi.

Jak widzimy warunki są bardzo ostre, a otrzymanie w praktyce oczyszczonych ścieków, odpowiadających całkowicie tym normom nie jest łatwe i wymaga odpowiednich, nieraz dość kosztownych, urządzeń.

Samo przeprowadzenie kontroli jakościowej polega na umiejętnem pobraniu wody do analizy i na wykonaniu samej analizy.

Pobranie próby należy do najważniejszej czynności kontroli, ponieważ im bardziej własności próby odpowiadać będą przeciętnym fizycznym i chemicznym własnościom wody badanej, tem słuszniejsze będą wyprowadzone wnioski.

Pobieranie próby z rur, rynien, rowów a nawet ze zbiorników naturalnych wody czystej, powyżej dopływu ścieków, nie nastręcza wielkich trudności. Pobierając próbę z przewodów rurowych zapomocą kranu, należy tylko zawsze spuścić uprzednio pewną ilość wody, jak to zwykle robimy przy pobieraniu wody z wodniarki.

Gorzej przedstawia się sprawa pobrania wody poniżej dopływu ścieków do rzeki. Stosownie do wielkości rzeki i szybkości prądu wodnego musimy wybrać takie miejsce do pobierania, gdzie z pewnością nastąpiło już wymieszanie się ścieków z wodą rzeki. Przeważnie miejsce takie poznajemy po jednorodnym wyglądzie wody rzecznej. Jeżeli rzeka jest bardzo wielka, to całkowite wymieszanie może nastąpić tak daleko od miejsca dopływu ścieków, że pobrana próba nie będzie charakteryzować początkowego bezpośredniego wpływu ścieków na wodę rzeki. W takim przypadku bierzemy wodę w pewnej odległości poniżej dopływu ścieków i bliżej tego brzegu, do którego dochodzi rów wody ściekowej.

Pobrane próby, o ile mają być analizowane po pewnym dłuższym czasie, winny być zabezpieczone od ewentualnej zmiany składu. W tym celu próbę dzielimy na dwie części, z których każda zwykle zawiera litr wody. Jedną część przeznaczoną do oznaczeń organicznych, zadajemy 2 cm^3 25% H_2SO_4, a drugą, przeznaczoną do oznaczeń nieorganicznych, zadajemy 2 cm^3 chloroformu na każdy litr wody.

Drugą kolejną czynnością kontroli jakościowej jest *wykonanie analizy* pobranych prób. Z oznaczeń analitycznych wymienię tu tylko te, które mają najczęstsze zastosowanie w praktyce badania wód brudnych.

1. Przedewszystkiem, pobierając próbę, mierzymy jednocześnie temperaturę wody i temperaturę powietrza.

2. Następnie określamy zewnętrzny wygląd, a więc: czy woda jest przezroczysta, czy mętna, jakie jest jej zabarwienie, zapach i czy przy staniu w naczyniu daje osad. Przy określaniu niewyraźnego zapachu stosuje się niekiedy specjalne naczyńko, do którego nalewamy badaną wodę, zakorkowujemy i ogrzewamy na łaźni wodnej do $50^0 - 60^0C$. Po ogrzaniu otwieramy naczyńko i wąchamy.

3. Oznaczenie *pH* przeprowadzony sposobem kolorymetrycznym. 8 — 10 kropel badanej wody w małej porcelanowej miseczce zadajemy kroplą odpowiedniego wskaźnika i otrzymane zabarwienie porównywamy my z zabarwieniem skali tego wskaźnika, podanej np. w tablicach D-ra Tödta. Dla potwierdzenia znalezionej wartości *pH* powtarzamy doświadczenie parę razy, stosując kilka różnych wskaźników.

4. Oznaczenie utlenialności, które daje dobre pojęcie o stopniu zanieczyszczenia wody związkami organicznemi, jest bardzo łatwe w wykonaniu. Do oznaczenia substancyj redukujących w wodzie czystej bierzemy 100 cm^3 do erlenmeyerki na 300 cm^3, dodajemy 5 cm^3 — 25% kwasu siarkowego, wlewamy z biurety 10 cm^3 $\frac{n}{100} KMnO_4$ i ogrzewamy na siatce azbestowej tak, aby w możliwie krótkim czasie doprowadzić ciecz do wrzenia. Po 10-ciu minutach łagodnego, równomiernego wrzenia dodajemy 10 cm^3 $\frac{n}{100}$ *szczawianu sodowego* i natychmiast miareczkujemy $\frac{n}{100} KMnO_4$ do różowego zabarwienia.

Z ogólnej ilości zużytego nadmanganianu, potrącając tę ilość, która poszła na utlenienie dodanych 10 cm^3 szczawianu sodowego, obliczamy ile miligramów nadmanganianu zużywa jeden litr wody badanej.

Utlenialność wód brudnych oznaczamy w ten sam sposób, rozcieńczając uprzednio badaną wodę wodą destylowaną lub wodą o znanej małej utlenialności. Rozcieńczenie powinno być takie, aby ostatecznie ilość zużytego $\frac{n}{100} KMnO_4$ na 100 cm^3 rozcieńczonych ścieków wynosiła od 3 do 7 cm^3. Zwykle dla cukrowniczych wód brudnych powyższy warunek jest spełniony, jeżeli 100 cm^3 rozcieńczonej wody zawiera albo 0,2 cm^3 wody dyfuzyjnej, albo 5 cm^3 wody spławiakowej, lub 20 cm^3 wody barometrycznej. Oczywiście, przy obliczaniu utlenialności wód brudnych należy brać pod uwagę utlenialność wody wziętej do rozcieńczenia.

5. Wykonanie próby na gnicie polega na pobraniu wody do flaszki o pojemności 100 — 200 cm^3 tak, aby po zakorkowaniu korkiem szklanym tylko szyjka i górna część wypukłej części flaszki była wolna od wody. Flaszkę z wodą przechowujemy w ciągu 5 dni w temperaturze $+ 20^0C$ i codziennie badamy na gnicie. Gnicie poznajemy po siarkowodorowym zapachu lub po czernieniu papierka ołowiowego przy zwilżeniu go badaną wodą.

6. Obecność amonjaku w wodzie stwierdzamy odczynnikiem Nessler'a. Woda, zawierająca nawet bardzo małe ilości amonjaku, pod działaniem kilku kropel tego odczynnika zabarwia się na żółto.

Opisane oznaczenia, które można nazwać oznaczeniami *uproszczonej metody badania wód brudnych* są tak proste i tak mało wymagają czasu, że powinny one znaleźć zastosowanie w pracowni chemicznej fabryk cukru.

Obszerniejsze metody badań oraz dokładny opis oznaczeń i przygotowania odczynników czytelnik znajdzie np. w książce Ohlmüller'a i Spitty pod tytułem „Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers". Z oznaczeń tych należy wspomnieć o oznaczeniach: suchej pozostałości, zawiesiny, ich ubytku przy prażeniu oraz azotu amonjakalnego i organicznego.

Suchą pozostałość znajdujemy przez odparowanie 100 cm^3 wody badanej w parowniczce na łaźni wodnej i przez zważenie pozostałości po uprzedniem jej wysuszeniu do stałej wagi w temperaturze ± 110°C. Następnie po wyprażeniu, zwilżeniu roztworem węglanu amonowego i wysuszeniu przez ponowne zważenie i porównanie otrzymanej wagi z wagą przed prażeniem, znajdujemy ubytek suchej substancji.

Dla oznaczenia *zawiesiny*, sączymy wodę badaną przez sączek i w 100 cm^3 przesączu oznaczamy, jak wyżej, suchą pozostałość i ubytek jej po prażeniu. Odejmując dane znalezione dla sączonej wody od odpowiednich danych dla wody niesączonej znajdujemy ilość zawiesiny oraz ubytek jej przy prażeniu.

Azot amonjakalny oznaczamy metodą destylacji i nessleryzacji. 100 cm^3 ścieków w kolbie Kjeldahl'a rozcieńczamy do 500 cm^3 wodą niezawierającą amonjaku i oddestylowujemy około 200 cm^3. Jeżeli ścieki miały odczyn kwaśny, to przed destylacją alkalizujemy je sodą wobec metyl-oranżu. 1 cm^3 destylatu rozcieńczamy wodą bez amonjaku w cylindrze nesslerowskim do 50 cm^3, dodajemy 1 cm^3 odczynnika Nessler'a i po 10 minutach porównywujemy ze wzorcami. Znając zawartość azotu we wzorcu odpowiadającym próbie i uwzględniając dane dotyczące wykonanych rozcieńczeń badanej wody obliczamy ilość azotu amonjakalnego.

Wzorce przygotowujemy z nastawionego roztworu chlorku amonu, którego 1 cm^3 zawiera 0,01 *mg* azotu. Nalewamy ten roztwór do 16 nesslerowskich 50 cm^3 cylindrów kolejno: 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,4; 1,7; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 6,0 cm^3, dopełniamy do kreski wodą i do każdego cylindra dodajemy po 1 cm^3 odczynnika Nessler'a. Po 10-ciu minutach wzorce mogą służyć do porównania z próbą.

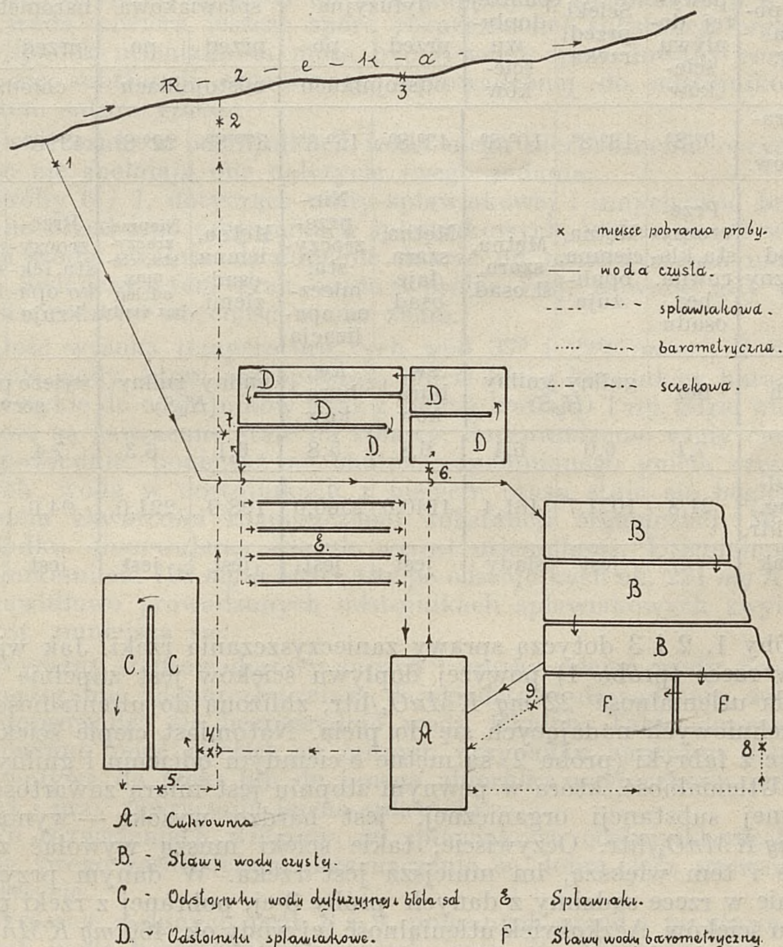
Azot organiczny oznaczamy metodą Kjeldahl'a. W tym celu pozostałość po odpędzeniu azotu amonjakalnego zadajemy 10 cm^3 stężonego kwasu siarkowego, wrzucamy szklaną kapilarę i zagęszczamy, aż do wydzielania się dymów kwasu. Dodajemy następnie 1 cm^3 roztworu $CuSO_4$ i 5 *gr* siarczanu sodowego lub potasowego i ogrzewamy ponownie do zupełnego odbarwienia t. j. do zupełnego zniszczenia substancji organicznej. Po oziębieniu bezbarwny roztwór przenosimy do kolby destylacyjnej i dalej postępujemy tak, jak przy oznaczaniu azotu w melasie.

Wszystkie wyniki badań ilościowych wyrażamy zawsze w miligramach na jeden litr wody badanej. Dobrze jest, stosownie do postawionego celu badań, rezultaty poszczególnych prób ułożyć w tabelkę, jak to poniżej jest podane.

Mając taką tabelkę danych analitycznych, przystępuje się do oceny analizowanych wód i do wydania opinji o całokształcie zagadnienia. Dla lepszego wykazania jak to się robi, posługiwać się będę przykładami.

Jako *pierwszy przykład*, rozpatrzymy badania, w których chodzi o prędkie zorjentowanie się, jaki wpływ wywierają ścieki na wodę w rzece oraz czy urządzenia do oczyszczania wód należycie spełniają swe przeznaczenie. Przytaczany przykład, aczkolwiek fikcyjny, jednak w rzeczywistości jest możliwy.

Na rysunku 33 mamy przedstawioną gospodarkę wodną cukrowni, w której istnieje podział wód brudnych na trzy kategorje, stosownie do stopnia ich zanieczyszczenia. W związku z tem mamy tu trzy odrębne urządzenia dla brudnych wód, mianowicie: dwa odstojniki dyfuzyjne (*C*), dwa stawy wody barometrycznej (*F*) i pięć odstojników wody spławiakowej (*D*).



Rys. 33. Schemat gospodarki wodnej w cukrowni.
(przykład pierwszy)

Do odstojników odprowadza się wodę dyfuzyjną wraz z błotem saturacyjnem, a do odstojników spławiakowych wszystkie inne wody brudne. Wobec powyższego w odstojnikach stale zawracanej wody spławiakowej wytwarza się nadmiar wody, który odpływa i, po złączeniu się z wodą po odstojnikach dyfuzyjnych, jako woda ściekowa, idzie do rzeki.

Miejsca oznaczone na szkicu krzyżykami i liczbami arabskiemi są to miejsca pobrania prób. Wyniki badań prób zestawione są w tablicy pierwszej (I),

Wyniki badania wód czystych i brudnych według metody uproszczonej.

Tabl. I.

Numer próby	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Miejsce pobrania próby	Z rzeki powyżej dopływu ścieków	Ścieki przed rzeką	Z rzeki poniżej dopływu ścieków	Woda dyfuzyjna przed odstojnikach	Woda dyfuzyjna po odstojnikach	Woda spławiakowa przed odstojnikach	Woda spławiakowa po odstojnikach	Woda barometryczna przed chłodzeniu	Woda barometryczna po chłodzeniu
Temperatura wody/pow.	9°/8°	18°/8°	10°/8°	43°/8°	15°/8°	37°/8°	22°/8°	43°/8°	24°/8°
Wygląd zewnętrzny	Przezroczysta, klarowna, bez osadu	Mętna, ciemna, opalizuje	Mętna, szara, śl. osad.	Mętna, szara, daje osad	Nieprzezroczysta, mleczna opalizacja	Mętna, ciemna, osad ziemi	Nieprzezroczysta, ciemny odcień bez osadu	Przezroczysta, lekko opalizuje	Przezroczysta, lekko opalizuje
Zapach	bez	gnilny	gnilny (H_2S)	św. buraków	kw. buraków	gnilny	gnilny (H_2S)	świeżo pranych serwet	
pH	7,1	6,0	6,4	6,8	5,8	6,1	6,3	7,4	7,1
Utlenialność mg. $KMnO_4$/litr.	21,8	1021,7	461,4	4140,0	2560,0	198,0	221,0	94,0	97,1
Amonjak	—	jest	ślady	jest	jest	jest	jest	jest	jest

Próby 1, 2 i 3 dotyczą sprawy zanieczyszczania rzeki. Jak widzimy woda w rzece (próba 1) powyżej dopływu ścieków jest zupełnie czysta i posiada utlenialność 22 *mg* $KMnO_4$/litr, zbliżoną do ultenialności wód powierzchniowych nadających się do picia. Natomiast ciepłe ścieki, wychodzące z fabryki (próba 2) są mętne o ciemnym odcieniu i gnilnym zapachu. Utlenialność, która w pewnym stopniu jest miarą zawartości rozpuszczonej substancji organicznej, jest bardzo wysoka — wynosi ok. 1022 *mg* $KMnO_4$/litr. Oczywiście, takie ścieki muszą wywołać zmianę w rzece i tem większą, im mniejsza jest rzeka. W danym przypadku o zmianie w rzece sądzimy z danych próby 3-ej, pobranej z rzeki poniżej dopływu ścieków. Aczkolwiek utlenialność tej wody ok. 460 *mg* $KMnO_4$/litr jest prawie dwukrotnie mniejsza w porównaniu z utlenialnością wody próby 2-ej, to jednak woda w rzece stała się bardziej podobna do ścieków i, sądząc z zapachu, znajduje się ona w stanie gnicia.

Ostateczny wniosek jest ten, że ścieki fabryczne są źle oczyszczane i że w znacznym stopniu zanieczyszczają rzeczkę.

Następne próby dotyczą sprawdzenia użyteczności istniejących urządzeń wodnych.

Próbę 4-ą i 5-ą pobrano przed i po odstojnikach dyfuzyjnych. Woda próby 4-ej jest to woda dyfuzyjna, tak dobrze znana każdemu cukrownikowi. Ma ona wygląd mętny o barwie szarej i o zapachu świeżych buraków. Przy staniu daje osad, składający się z drobnych cząstek miazgi buraczanej. Wysoka utlenialność powyżej 4000 *mg* $KMnO_4$/litr pochodzi przedewszystkiem od zawartego w wodzie cukru. Naogół woda dyfuzyjna

tak jak i woda prasowa należą do najbardziej brudnych wód przemysłu cukrowniczego.

Po przejściu przez odstojniki woda dyfuzyjna, sądząc z danych próby 5-ej, uwolniła się od grubszej zawiesiny. Woda nie daje osadu. Ponadto woda uległa ukwaszeniu, jej *pH* z 6,8 obniżyło się do 5,8. Utlenialność jest jeszcze tak znaczna ok. 2560 *mg* $KMnO_4$/litr, iż można przypuszczać, że cukier tej wody nie uległ zupełnemu rozkładowi, a w każdym razie woda zawiera jeszcze sporo rozpuszczonej substancji organicznej. Mały spadek utlenialności może być również spowodowany rozpuszczaniem się substancji organicznej, wprowadzonej do odstojników wraz z błotem saturacyjnem.

Ostatecznie w odstojnikach woda ulega nieznacznemu oczyszczeniu, a więc nie spełniają one należycie swego zadania.

Próby 6 i 7, dotyczące wody spławiakowej i innych wód brudnych, pobrane przed i po odstojnikach spławiakowych, wykazują, że w odstojnikach woda uwalnia się zupełnie dobrze od zanieczyszczeń mechanicznych. Świadczy o tem brak osadu w próbie 7-ej, wówczas gdy w próbie 6-ej stwierdzono obecność osadu ziemi.

Dość wysoka temperatura tych wód 37° i 22°C mówi, iż dochodzą tu ciepłe wody, które przyspieszają gnicie liści i korzonków buraczanych, jakie zwykle do odstojników wraz z ziemią trafiają. Tam, gdzie wody spławiakowe są zawracane stale na spławy, doprowadzenie wody ciepłej jest nieodpowiednie, ponieważ na skutek wspomnianego gnicia części buraczanych, woda w odstojnikach z biegiem czasu staje się bogatszą pod względem zawartości rozpuszczonej substancji organicznej. W danym przypadku obserwujemy właśnie wzrost utlenialnośi. Utlenialność przed odstojnikami ok. 198 *mg* $KMnO_4$/litr po odstojnikach ok. 221 *mg* $KMnO_4/l$. W prawidłowo prowadzonych odstojnikach spławiakowych zwykle utlenialność zmniejsza się.

Wyraźny siarkowodorowy zapach i czarny odcień wody, pochodzący przypuszczalnie od siarczku żelaza, daje podstawę do sądzenia, że do tych wód doprowadza się bezpośrednio wody fekalne. Takie doprowadzenie nie powinno mieć miejsca w żadnym przypadku zarówno, kiedy taka woda spływa do rzeki lub do innego zbiornika użyteczności publicznej, jak też i przy zawracaniu jej na spławiaki.

Po rozważaniach widzimy, że spławiakowe odstojniki mechaniczne według swego zasadniczego przeznaczenia są dobre, lecz prowadzone są nienależycie.

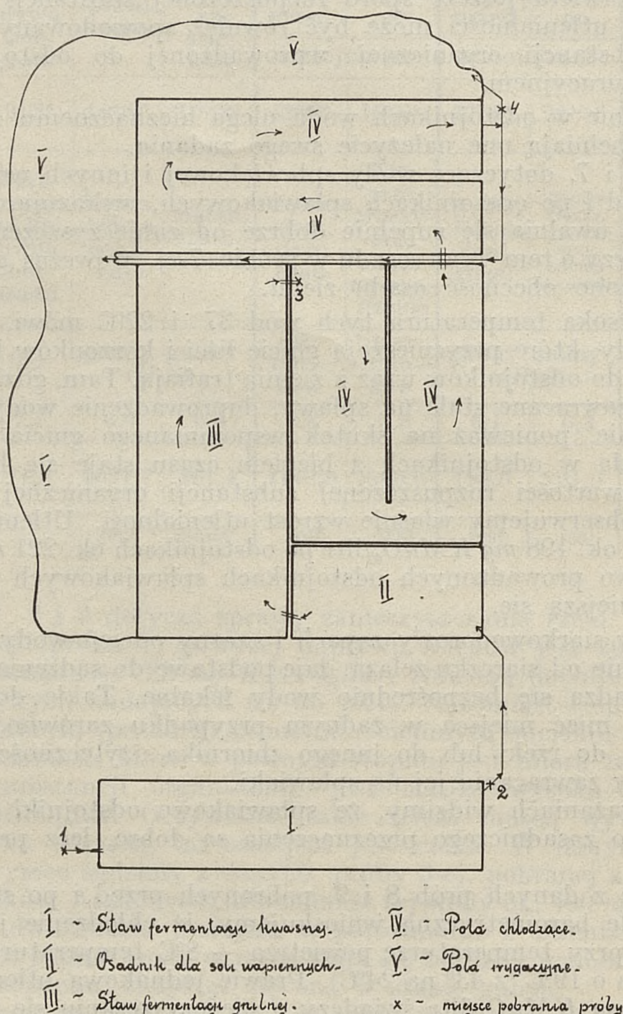
Wreszcie z danych prób 8 i 9, pobranych przed i po stawach chłodzących wodę barometryczną, wnioskujemy, iż chłodzenie jest możliwie dostateczne: przy temperaturze powietrza + 8°C temperatura wody chłodzonej spadła o 19°C (z 43° na 24°C). Prawie jednakowa utlenialność tych wód ok. 95 *mg* $KMnO_4$/litr świadczy o nieoczyszczaniu się wody w stawach chłodzących.

Jako *drugi przykład* wykorzystania materjału doświadczalnego przytoczę badania przeprowadzone, celem sprawdzenia fermentacyjno-gnilnego sposobu oczyszczania ścieków cukrowniczych, przez inż. Dr. F. Polaka[1]).

Parę słów o tym sposobie. Stacja oczyszczania ścieków, schematycznie przedstawiona na rysunku 34, według tego sposobu składa się z odstoj-

[1]) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 337.

nika fermentacji kwaśnej (I), z odstojnika fermentacji gnilnej (III), z pola chłodzącego i z pola irygacyjnego. Ścieki w pierwszym (I) odstojniku ukwasza się, następnie, dodaje się mleka wapiennego przed osadnikiem wapiennym (II) tak, aby *pH* wzrosło do 7,4 — 7,8 i dalej w odstojniku trzecim (III), podlegają one fermentacji gnilnej. Z odstojnika gnilnego, ścieki, po przejściu przez pola chłodzące, wstępują na niewielkie pole irygacyjne, gdzie ostatecznie są oczyszczane.



Rys. 34. Schemat stacji oczyszczania ścieków w cukrowni.
(przykład drugi)

Dla kontroli opisanej stacji pobrano *pięć* prób w miejscach, oznaczonych na szkicu krzyżykami. Metodę badania pobranych prób nieco rozszerzono w porównaniu do przykładu pierwszego przez powiększenie liczby oznaczeń tak, jak to widzimy z zestawienia wyników badań tablicy drugiej (II). Mianowicie, oprócz oznaczeń *metody uproszczonej*, oznaczono ilość suchej substancji i ubytku jej przy prażeniu, ilość zawiesiny i jej

ubytku przy prażeniu oraz oznaczono ilość jonów wapnia i magnezu. Ponadto określono ilości zawartego w wodzie azotu o ganicznego i azotu amonjakalnego.

Wyniki badań wód ściekowych na stacji oczyszczania.

Tabl. II.

Numer próby	1	2	3	4	5
Miejsce pobrania próby	Przed I-ym stawem	Po fermentacji kwaśnej	Po fermentacji gnilnej	Po polach chłodzących	Po polu irygacyjnem
Temperatura wody/powietrza	42°/5°	39,5°/5°	30°/5°	14°/5°	6°/5°
Wygląd zewnętrzny	Mętna, szara, daje osad	Mętna, szara, daje mały osad	Mętna, szara, daje mały osad	Mętna, ciemna, daje mały osad	Prawie przezroczysta, żółty odcień, ślady osadu
Zapach	św. buraków	kwaś. buraków	gnilny	gnilny	b. słabo gnilny
pH	6,5	4,6	6,2	6,9	6,2
Utlenialność *mg* $KMnO_4$/litr.	6977,0	2228,2	449,7	455,7	189,0
Sucha pozostałość *mg*/litr.	6047,0	3379,0	7232,0	8081,0	4225,0
Ubytek przy prażeniu *mg*/litr.	4447,0	1735,0	3430,0	3675,0	1930,0
Zawiesina *mg*/litr.	1109,5	490,0	326,8	177,5	162,5
Ubytek przy prażeniu *mg*/litr.	825,0	398,5	242,3	148,0	51,5
$Ca^{\cdot\cdot}$ *mg*/litr.	429,7	435,5	1388,3	1516,6	772,7
$Mg^{\cdot\cdot}$ *mg*/litr.	46,3	46,2	39,15	45,0	29,0
Azot organiczny *mg*/litr.	34,4	27,6	17,2	16,9	10,1
Azot amonjakalny *mg*/litr.	9,6	0,38	0,8	2,7	5,0

Z danych temperatury, wyglądu zewnętrznego, zapachu, wartości *pH* i utlenialności, a więc z danych metody uproszczonej, rozumując tak, jak poprzednio, możemy wyprowadzić następujące wnioski.

1. Gorąca woda, idąca na stację oczyszczania ścieków (próba 1), wobec utlenialności ok. 7000 *mg* $KMnO_4$/litr, jest bardzo zanieczyszczona.

Jest to woda dyfuzyjna i prasowa, oraz od transportowania wysłodków do suszarni.

2. Po odstojniku fermentacji kwaśnej (próba 2) ulega ona ukwaszeniu do *pH* = 4,6 i utlenialność spada do 2200 *mg* $KMnO_4$/litr. Stwierdzamy tu znaczny rozkład substancji organicznej, a przedewszystkiem cukru.

3. Po dodaniu wapna i po fermentacji gnilnej (próby 3 i 4) rozkład substancji organicznej jest jeszcze większy. Utlenialność zmalała do 456 *mg* $KMnO_4$/litr.

4. Po polu irygacyjnem (próba 5) ścieki są jeszcze bardziej oczyszczone, posiadają już zupełnie dobry wygląd zewnętrzny, ale, wobec bardzo słabego gnilnego zapachu i utlenialności około 189 *mg* $KMnO_4$/litr, oczyszczane są niedostatecznie.

Przy sposobności nadmieniam, iż badania te wykonane były w pierwszym roku wprowadzenia przez cukrownię fermentacyjno-gnilnego sposobu oczyszczania ścieków. Obecnie po nabyciu umiejętności w wprowadzeniu stacji oczyszczania ścieków okazało się, iż sposób ten jest dobry i fabryka osiąga w zupełności zadawalające rezultaty.

Wartości liczbowe pozostałych oznaczeń, jak to za chwilę zobaczymy, potwierdzają wymienione wnioski i jednocześnie bardziej uwidaczniają sam przebieg oczyszczania ścieków.

Porównywując poszczególne próby pod względem zawartości suchej pozostałości i pod względem zawartości substancyj, ulegających zniszczeniu przy prażeniu (ubytek suchej substancji przy prażeniu) widzimy, że naogół woda, w miarę przechodzenia przez stację, staje się czystszą, ponieważ coraz mniej zawiera wymienionych zanieczyszczeń. Wzrost „suchej pozostałości" i „ubytku przy prażeniu" w próbie 3 wywołany jest przez dodane mleko wapienne, o czem świadczy również wzrost zawartości jonów wapnia z 430 *mg* na 1300 *mg*/litr.

Co do zawiesiny, to jej ilość, jak też ilość zawiesiny, ulegającej rozkładowi przy prażeniu, w miarę przepływu ścieków przez stację staje się coraz mniejsza, czyli w odstojnikach następuje osiadanie zawiesiny, względnie jej rozkład. Znaczny ubytek zawiesiny przy prażeniu w próbie 1 wskazuje, iż większa część zawiesiny jest to substancja organiczna.

Wreszcie spadek azotu organicznego i wzrost amonjakalnego mówi o rozkładzie azotowej substancji organicznej jak białko, amino-kwasy i t. p. Znaczna zawartość azotu amonjakalnego w pierwotnych ściekach pochodzi z wody amonjakalnej, używanej na baterji dyfuzyjnej.

Ostatecznie z obszerniejszej analizy wyraźnie widzimy jak dalece posunięta została mineralizacja organicznych części ścieków. Całkowitego jednak zniszczenia substancji organicznej nie osiągnięto, czego dowodzi nieco za wysoka pozostała utlenialność, dość jeszcze wysoka wartość (około 1930 *mg*/litr), „ubytku suchej substancji przy prażeniu" (w próbie 5) i znaczna zawartość (około 10 *mg*/litr) azotu organicznego w tejże wodzie.

Poprzestając na omówionych przykładach, nadmieniam, iż ramy fizycznego i chemicznego badania wód brudnych mogą być bardziej rozszerzone i uzupełnione badaniami mikrobiologicznemi. Stanowi to zakres specjalnych, nieraz kłopotliwych, badań i dlatego nie będę ich tu przytaczać. Na obszerne badania w czasie kampanji chemik cukrowni nie ma wolnej chwili, natomiast wykonanie oznaczeń podanych w przykładzie pierwszym nie zabiera dużo czasu, jest proste i powinno znaleźć zastosowanie w codziennej praktyce fabrycznego laboratorjum.

Opisana uproszczona metoda badań zawsze da cenne wskazówki, czy i jak należy poprawić te lub inne urządzenie wodne oraz jak należy gospodarować wodami, aby ścieki lepiej były oczyszczane, a zawracane wody brudne najmniej szkodziły fabrykacji cukru.

Wspomnę jeszcze o bardzo ważnym czynniku. Przeprowadzając jakiekolwiek badania wód brudnych, nie powinniśmy ani na chwilę zapominać o całokształcie przebiegu otrzymywania cukru i o miejscowych warunkach danej cukrowni, albowiem pomaga to w znacznej mierze przy wyprowadzaniu należytych wniosków.

Kończąc niniejszy artykuł niech mi wolno będzie wyrazić serdeczne podziękowanie Wielce Szanownemu Panu Profesorowi K. Smoleńskiemu za Jego światłe kierownictwo.

STRESZCZENIE.

Autor omawia doniosłość kontroli wód brudnych z punktu widzenia racjonalnej gospodarki niemi. Podane są warunki, jakim odpowiadać winny wody ściekowe, odprowadzane do naturalnych zbiorników wód. Autor podaje opis uproszczonej metody badania wód brudnych, które może i powinno być przeprowadzane w każdej cukrowni. Podane są sposoby: pobierania prób wody do analizy, wykonania oznaczeń *pH*, utlenialności, amonjaku, próby na gnicie oraz sposób oceny zapachu i wyglądu zewnętrznego wody.

Zkolei autor opisuje przykład wadliwej gospodarki wodami brudnemi (rys. 33, tabl. I) oraz przykład fermentacyjno-gnilnego sposobu oczyszczania wód ściekowych (rys. 34, tabl. II). Na przykładach tych zilustrowane jest wyciąganie krytycznych wniosków o biegu procesów oczyszczania i sprawności stacyj oczyszczania wód ściekowych na podstawie wyników analizy wód.

W. JUREWICZ, Ingénieur.

Le contrôle des eaux résiduaires.

Résumé.

L'auteur examine l'importance du contrôle des eaux résiduaires au point de vue d'une distribution rationnelle de ces eaux. Les conditions qui doivent être remplies par les eaux résiduaires, envoyées dans les cours d'eau naturels, sont précisées en détail. L'auteur décrit les méthodes des analyses des eaux résiduaires, qui peuvent et devraient être effectuées dans chaque sucrerie, à savoir: les méthodes du prélèvement des échantillons d'eau résiduaire, de la détermination du pH et de l'oxydabilité, du dosage de l'ammoniaque, de la détermination de l'indice de putrescibilité, de l'examen de l'aspect extérieur de l'eau et de son odeur. L'auteur donne ensuite un exemple d'une distribution défectueuse des eaux sales (Fig. 33, Tableau I), et un exemple de l'épuration des eaux résiduaires par le procédé de fermentation et de putréfaction (Fig, 34. Tableau II). En même temps l'auteur utilise ces exemples pour illustrer la manière de faire l'appréciation critique de la marche de l'épuration et de l'efficacité des postes de l'épuration; l'appréciation de l'épuration des eaux résiduaires est basée sur l'analyse des différents échantillons d'eau.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Maj 1932 r.

XIII.

Sprawozdanie z VIII Zjazdu Międzynarodowej Komisji dla Ujednostajnienia Metod Analityki Cukrowniczej.[*]

Comte rendu de la VIII-me Réunion de la Commission Internationale d'Unification des Méthodes d'Analyse Sucrière.

W dniu 5 września 1932 roku, w Amsterdamie, w wielkiej sali Senatu Uniwersyteckiego zebrali się po 20-letniej przerwie członkowie *Międzynarodowej Komisji dla Ujednostajnienia Metod Analityki Cukrowniczej*[1]). Zjazd był nadspodziewanie liczny, co świadczy o głębokiej chęci badaczy na polu chemji cukrowniczej dzielenia się między sobą nowemi spostrzeżeniami i ulepszeniami, których liczba i znaczenie potężnie wzrosły od czasu ostatniego zjazdu.

W obradach zjazdu przyjmowało udział około 50 osób z 11 różnych krajów: z Anglji, Belgji, Czechosłowacji, Danji, Francji, Holandji, Kuby, Niemiec, Polski, Stanów Zjedn. i Szwecji. W liczbie zebranych obecni byli: z Holandji Dr. H. C. Prinsen-Geerligs, Dr. Van Ginneken, P. M. G. Wagenaar-Hummelinck — Prezes Związku Cukrowników i Rafinerów Holenderskich, P. F. Bates — Kierownik Sekcji Polarymetrji i Węglowodanów przy Biurze Wzorców Washingtońskiego Departamentu Handlu, Dr. F. W. Zerban — Kierownik Nowojorskiego Laboratorjum Cukrowniczego, z Francji Prof. E. Saillard, P. E. Bué — Prezes Związku Chemików Przemysłu Cukrowniczego, Gorzelniczego i Przemysłów Rolnych Francji z Kolonjami, z Czechosłowacji Dr. F. Herles, Dr. K. Šandera, Dr. J. Vondrak, Dr. V. Sazavsky, z Polski Prof. K. Smoleński, z Anglji Dr. H. Main, P. L. Eynon, z Niemiec Prof. O. Spengler, Dr. F. Tödt, Dr. E. Landt, ze Szwecji Dyr. S. Stare.

Posługiwano się językami: francuskim, angielskim i niemieckim.

Obrady zjazdu trwały 4 dni i w dniu 8-go września zakończone były bankietem, wydanym przez Związek Techniczny Cukrowników i Rafinerów Holandji. Na bankiecie przemawiali: P. M. G. Wagenaar-Hummelinck — w imieniu Związku Cukrowników i Rafinerów Holenderskich, P. F. Bates — w imieniu delegacji amerykańskiej, Prof. E. Saillard — w imieniu delegacji francuskiej, Prof. O. Spengler — w imieniu delegacji niemieckiej, Prof. K. Smoleński — w imieniu delegacyj polskiej

*) Gaz. Cukr., **72**, 1933 r., str. 264.

1) Gazeta Cukrownicza, tom **70**, 1932 r., str. 434.

i czeskosłowackiej, Dr. H. Main — w imieniu delegacji angielskiej, oraz Dr. H. C. Prinsen-Geerligs.

Przed rozpoczęciem obrad na poszczególne tematy programu, zjazd postanowił rozpatrzeć ostatni punkt, dotyczący organizacji i ustawy Komisji dla Ujednostajnienia Metod Analityki Cukrowniczej. P. F. Bates przedstawił projekt takiej ustawy, która przyjęta została tylko jako tymczasowa, ostateczne zaś ustalenie organizacji Komisji odłożone zostało do następnego zjazdu.

Prezesem honorowym Komisji obrany został Dr. H. C. Prinsen-Geerligs (Holandja).

Prezesem — P. F. Bates (Stany Zjedn.).

Wice-prezesami: P. P. Prof. E. Saillard (Francja), Prof. O. Spengler (Niemcy), V. Staněk (Czechosłowacja), M. G. Wagenaar-Hummelinck (Holandja);

Sekretarzem — P. L. Eynon — (Anglja);

Skarbnikiem — P. F. Tödt (Niemcy).

Przewodniczenie obradami zjazdu oddano w ręce P. F. Bates'a.

Debaty na poszczególne tematy były bardzo ożywione i dotyczyły, przyjętych w różnych krajach, metod analitycznych. Po przerwie popołudniowej posiedzenia dodatkowe przeciągały się do późnego wieczoru. Do wyjaśnienia całokształtu niektórych punktów programu i powzięcia w danym kierunku określonej decyzji brak jeszcze było wszechstronnych danych doświadczalnych, obejmujących warunki i wymagania analityczne wszystkich zainteresowanych krajów; takie tematy postanowiono zbadać szczegółowiej w najbliższej przyszłości i przedstawić wyniki na zjeździe następnym.

Postanowienia VIII Zjazdu Międzynarodowej Komisji dla Ujednostajnienia Metod Analityki Cukrowniczej w redakcji *oficjalnej*, nadesłanej przez sekretarza Komisji P. L. Eynona, są następujące:

Temat 1.

Setny punkt (100°) polarymetru-sacharymetru.

Referent: F. Bates. Koreferenci: V. Stanek, O. Schönrock, F. W. Zerban, K. Smoleński, N. Schoorl, A. Traegel.

a) Komisja przyjmuje wzorcową skalę dla sacharymetrów, która oznaczona jest jako „Międzynarodowa Skala Cukrownicza". Skręcalności, wyrażone w jednostkach tej skali, oznaczone będą jako stopnie cukru (°S) [2]).

b) Skręcalność normalnego roztworu (100 sześciennych centymetrów metrycznych roztworu zawiera 26.000 *gr* czystej sacharozy; roztwór polaryzuje się w 20° C w 200 *mm* rurce z zastosowaniem filtru dwuchromianowego, sporządzonego według przepisów Komisji) przyjęta jest za podstawę cechowania 100-tnego punktu Międzynarodowej Skali Cukrowniczej.

c) Komisja przyjmuje, że polaryzacja normalnego roztworu sacharozy na skali Herzfeld'a-Schönrock'a jest 99,90°.

d) Normalna płytka kwarcowa Międzynarodowej Skali Cukrowniczej posiada następującą skręcalność:

Normalna płytka kwarcowa $= 100°$ S $= 40{,}690° \pm 0{,}002°$ (kołowych) w świetle o długości fali $\lambda = 5461$ Å [3]) w 20°C.

---

[2]) S — Sugar, Sucre, Sacharoza, Sucrose.

[3]) Światło żółto-zielone, naprz. światło lampy rtęciowo-kwarcowej.

1⁰ (kołowy) = 2,4576⁰ S w świetle o długości fali $\lambda = 5461$ Å w 20⁰C.
Normalna płytka kwarcowa = 100⁰ S = 34,620⁰ ± 0,002⁰ (kołowych) w świetle o długości fali $\lambda = 5892,5$ Å[4]) w 20⁰C.
1⁰ (kołowy) = 2,8885⁰ S w świetle o długości fali $\lambda = 5892,5$ Å w 20⁰C.

e) Komisja poleca, aby *nowe* sacharymetry cechowane były według Międzynarodowej Skali Cukrowniczej i zaopatrzone były przez firmy wyrabiające w napis „International Sugar Scale". W przypadku *istniejących już sacharymetrów*, wycechowanych według skali Herzfeld'a-Schönrock'a, można będzie albo zmienić skalę sacharymetru na Międzynarodową, albo *stosować normalną odważkę 26,026 gr w 100 metrycznych cm³*.

f) Metoda otrzymywania czystej sacharozy do celów oznaczania 100⁰ na skali sacharymetrów, która przyjęta była na Paryskim Zjeździe Komisji w 1900 roku, podlega dalszemu zbadaniu.

g) Postanowienia od a) do e) wchodzą w życie *od 1 września 1933 roku*.

h) Kwestja francuskiej skali sacharymetrycznej pozostaje w zawieszeniu.

Temat 2.

Wartości dzielnika Clerget dla najpowszechniej stosowanych metod inwersyjnych.

Referent: F. W. Zerban. Koreferenci: V. Stanek, E. Saillard, V. Sazavsky, H. S. Paine, R. F. Jackson, W. C. Vosburgh.

a) Główne metody inwersyjne, stosowane w różnych krajach, winny być zbadane i porównane w każdym kraju. Wnioski podane przez referenta w sprawozdaniu będą sprawdzone.

b) Wpływ soli na dzielnik Clerget winien być specjalnie zbadany.

c) Spółczynniki poprawki stałych inwersyjnych na temperaturę winny być oznaczone na nowo w różnych warunkach, jednakże pomiary polarymetryczne przy oznaczaniu cukru metodami inwersyjnemi winny być wykonywane w miarę możności w 20⁰ C w celu zupełnego uniknięcia poprawek na temperaturę.

Temat 3.

Konduktometryczne oznaczanie popiołu w cukrach surowych.

Referent: O. Spengler. Koreferenci: K. Sandera, P. Honig, H. Main, S. Stare, F. Tödt, F. W. Zerban.

a) Oznaczanie popiołu może być wykonywane na przyszłość bądź metodą chemiczną, bądź metodą konduktometryczną. Komisja uważa, iż metodzie konduktometrycznej należy oddać pierwszeństwo.

b) W przypadku produktów *buraczanych*, zawierających poniżej 1,5% popiołu, oraz produktów o wyższych czystościach, oznaczenie konduktometryczne winno być wykonane bez dodania kwasu.

c) W przypadku odnośnych produktów *trzcinowych* oznaczenie konduktometryczne winno być wykonane z dodaniem kwasu[5]).

d) Każdy kraj ma swobodę decyzji, czy będzie stosował stężenie 5 *gr* czy 26 *gr* produktu w 100 *cm³*. Dla cukrów buraczanych poleca

---

[4]) Światło żółte, sodowe.
[5]) F. W. Zerban i L. Sattler. Zawartość popiołu w cukrach surowych i przewodnictwo elektryczne ich rozworów — Gazeta Cukrownicza, tom **63**, 1928 r. str. 117.

się zbadać metodę Main'a, według której popiół oznaczany jest w 28 Brix'owym roztworze (31 *gr* w 100 *cm*³). W handlu międzynarodowym winna być zastosowana ta metoda oraz to stężenie, jakich sobie życzy strona kupująca, o ile inna umowa nie miała miejsca.

e) Spółczynnik do przeliczania przewodnictwa właściwego roztworu na procent popiołu ustalony będzie przez oficjalne instytuty każdego poszczególnego kraju.

f) Oznaczenie winno być wykonane w 20° C. Jeżeli oznaczenie wykonane jest w innej temperaturze, to należy wprowadzić odpowiednią poprawkę.

g) Komisja poleca szczegółowe zbadanie sprawy konduktometrycznego oznaczania popiołu we wszystkich produktach o czystościach niższych od wyżej wspomnianych (punkt *b*), zwłaszcza w produktach niższych rzutów i melasach.

h) Zapomocą metody konduktometrycznej oznaczyć można tylko popiół rozpuszczalny.

Temat 4.

Błąd, powodowany przez objętość osadu ołowiowego, przy oznaczaniu polaryzacji cukrów surowych.

Referent: H. Main. Koreferenci: W. D. Horne, F. Baerts, J. Vondrak, C. F. Snyder, F. Tödt, N. Schoorl.

Komisja poleca dalsze badania nad sprawą błędu objętościowego, powodowanego przez klarowanie *roztworem* zasadowego octanu ołowiu, w zastosowaniu do cukrów surowych różnych krajów. W międzyczasie dopuszczone jest stosowanie *suchego* zasadowego octanu ołowiu Horne'a do klarowania roztworów w celach polarymetrji.

Temat 5.

Oznaczanie cukrów redukujących i wpływ przegrzania na oznaczenie cukru przemienionego.

Referent: L. Eynon. Koreferenci: J. Vondrak, G. Bruhns, N. Schoorl, R. F. Jackson, H. Main, O. Spengler.

a) Komisja poleca zbadanie następujących 10-ciu metod oznaczania cukrów redukujących: 1) metody Baerts'a, 2) metody Brown'a, Morris'a i Millar'a, 3) metody Lane'a i Eynon'a, 4) „garnkowej" metody Main'a, 5) metody Müller'a, 6) metody Ofner'a, 7) metody Pellet'a i Babińskiego, 8) metody Pick'a, 9) metody Saillard'a i 10) metody Schoorl'a.

b) Prof. O. Spengler proszony jest o rozesłanie do zainteresowanych członków Komisji próbek cukrów surowych o różnej zawartości cukrów redukujących w celu ich zanalizowania. Wyniki analiz przesłane będą Sekretarzowi Komisji, który poczyni odpowiednie zestawienia i roześle je do poszczególnych członków Komisji.

c) Komisja poleca zbadanie następujących metod oznaczania ilości strąconego tlenku miedziawego: 1) metody nadmanganianowej, 2) metody Bruhns'a, 3) metody utlenienia Cu_2O na tlenek miedziowy.

d) Do klarowania roztworów przy oznaczaniu cukrów redukujących należy używać obojętnego octanu ołowiu, nadmiar którego należy strącać fosforanem sodowym lub szczawianem potasowym.

Temat 6.

Własności surowego cukru buraczanego i trzcinowego pod względem rafinowania i przechowywania.

Referent: H. C. Prinsen-Geerligs. Koreferenci: P. Honig, K. Sandera, P. T. Sengson, N. Deerr, I. A. Kucharenko, S. C. Meredith.

[W obszernym swym elaboracie Dr. H. C. Prinsen-Geerligs podkreślił, iż używane w różnych krajach metody oceny cukrów surowych dla celów rafinowania i przechowywania dostosowane są do warunków i wymagań danego kraju, a zatem nie wyłączają jedna drugiej i nie mogą być sprowadzone do jednej metody ogólnej, co jednak nie znaczy, aby te metody nie miały być dalej opracowywane i udoskonalone. Elaborat referenta przyjęty był entuzjastycznie] [6]).

Komisja nie powzięła żadnego postanowienia.

Temat 7.

Cechowanie kontrolnych płytek kwarcowych.

Referent: O. Schönrock. Koreferenci: F. Bates, C. A. Browne, V. Stanek, K. Smoleński.

Komisja zatwierdziła następujące warunki, którym winny odpowiadać kontrolne płytki kwarcowe do cechowania sacharymetrów:

1. Sprawdzenie jakości kontrolnych płytek kwarcowych.

a) Czystość optyczna. Co najmniej 9 środkowych milimetrów płytki winny posiadać dostateczną jednorodność optyczną. Zwłaszcza płytki od 90° S do 102° S nie powinny wykazywać żadnych prążków. Przy badaniu na czystość optyczną płytka winna być obracana w swej płaszczyźnie dookoła swej osi o 360°.

b) Równoległość płaszczyzn. Kąt pomiędzy obydwiema powierzchniami płytki nie powinien przekraczać 20 sekund. Dla płytek od 90° S do 102° S kąt ten nie powinien przewyższać 10 sekund. Promień krzywizny powierzchni płytki winien wynosić co najmniej 50 metrów.

c) Kąt pomiędzy optyczną osią płytki a prostopadłą do płytki winien wynosić co najmniej 10 minut.

2. Rozmiary płytek. Średnica płytek winna wynosić od 15 do 17 *mm*. Średnica wolnego przekroju oprawy płytek winna wynosić co najmniej 10 *mm*. Płytki o skręcalności poniżej $\pm$ 24° S winny być złożone z dwóch grubszych płytek: jednej — prawoskrętnej, drugiej — lewoskrętnej, przyczem jednak ogólna grubość płytek nie powinna przewyższać 1,6 *mm*. Krawędzie płytki winny być zlekka skośnie ścięte.

3. Signum płytek. W nieznacznym odstępie od krawędzi płytki wyryte będą litery „IP" (International Plate), numer płytki i rok wycechowania.

4. Oprawy płytek. Proponowane są oprawy, przepisane przez Physikalisch-Technische Reichsanstalt, w których płytka jest wolna od ucisku przy minimalnej przestrzeni do swobodnego poruszania się. Dla płytek o skręcalności poniżej $\pm$ 24° S, prawo- i lewoskrętna płytki winny być ujęte w dwie oddzielne oprawy jednakowego typu, po jednej na każdym końcu rurki.

5. Pomiary skręcalności. Oznaczanie skręcalności płytek wykonane będzie w 20° C z zastosowaniem spektralnie oczyszczonego światła

---

[6]) Przypisek.

o długości fali 5461 Å lub 5892,5 Å, otrzymanego z lampy rtęciowej odpowiedniej konstrukcji, względnie ze źródła światła sodowego, jak naprz. lampy sodowej Pirani lub Osram.

6. Płytki badane będą oraz cechowane lub sprawdzane w jednej lub kilku z następujących instytucyj do badań fizycznych: Bureau of Standards - Washington, National Physical Laboratory - Teddington - London, Physikalisch-Technische Reichsanstalt - Charlottenburg - Berlin, Institut d'Optique - Paris. Wszystkie szczegóły badania i cechowania płytek pozostawione są do uznania tych czterech instytucyj.

Temat 8.

Refraktometryczne oznaczanie zawartości wody w cukrach i w produktach cukrowniczych.

Referent: H. Main. Koreferenci: E. Saillard, J. F. Brewster, O. Spengler, W. R. McAllep, O. Schönrock.

W sprawie refraktometrycznego oznaczania substancji suchej w produktach cukrowniczych nie powzięto określonych decyzyj i temat odłożony został do następnego zjazdu Komisji.

Temat 9.

Kolorymetrja w przemyśle cukrowniczym.

Referent: V. Sazavsky. Koreferenci: E. Landt, P. Honig, J. F. Brewster, K. Sandera, O. Spengler, F. P. Phelps.

Komisja poleca dokładne zbadanie sprawy kolorymetrji przed następnym zjazdem Komisji. Badania mają obejmować również produkty siarkowane.

Temat 10.

Analiza melasów.

Referent: E. Saillard. Koreferenci: K. Sandera, C. A. Browne, C. F. Snyder, O. Spengler, K. Smoleński.

Komisja poleca zbadanie następujących metod, stosowanych do analizy normalnych melasów buraczanych.

a) Inwersja zapomocą inwertazy.

b) Inwersja zapomocą kwasu solnego z kompensacją zapomocą takich soli, jak chlorki potasowy, sodowy lub amonowy i t. p.

c) Komisja poleca wykonanie specjalnych badań w celu wyjaśnienia, czy dzielnik Clerget ma być ustalony według ogólnej zawartości substancji suchej w melasie, czy też według zawartości cukru w melasie, przyczem do roztworu cukru, na którym ustalony będzie dzielnik, dodać należy chlorku sodowego lub potasowego w ilości, równoznacznej zawartości soli w melasie. Należy również wykonać badania w celu ustalenia, czy obydwa te sposoby postępowania dają jednakowe wyniki.

d) Dla obydwu wymienionych wyżej metod inwersji: zapomocą inwertazy i zapomocą kwasu solnego, zbadać należy następujące środki klarujące: zasadowy octan ołowiu, zasadowy azotan ołowiu, wodę bromową oraz chlorek sodowy lub potasowy z chloraminą. Wyjaśnić również należy wpływ stężenia jonów wodorowych (*pH*) na polaryzację melasu.

e) Co się tyczy innych oznaczeń analitycznych, to Komisja poleca się stosować do następujących metod: 1) gęstość melasu oznaczać

zapomocą areometru, piknometru lub refraktometru w roztworze o rozcieńczeniu 1 : 1; 2) popiół oznaczać zwykłą metodą wagową i do przeliczania popiołu siarczanowego na węglanowy stosować spółczynnik 0,9; 3) określać odczyn melasu zapomocą fenoloftaleiny, w przypadkach zaś wątpliwych oznaczać wartość *pH* metodą potencjometryczną lub kolorymetryczną.

f) W tych krajach w których zawartość cukrów redukujących w melasie oznaczana jest metodą Herzfeld'a z posługiwaniem się tablicą Schrefeld'a, stosowana dotychczas metoda ma być zachowana do czasu zakończenia proponowanych przez Komisję badań nad różnemi sposobami oznaczania cukrów redukujących.

Temat 11.

Oznaczanie rafinozy.

Referent: J. Vondrak. Koreferenci: S. J. Osborn, V. Stanek, H. S. Paine, E. Saillard, O. Spengler.

Komisja poleca zbadanie metody Pain'a i Balch'a, przyczem wpływ soli winien być przyjęty pod uwagę. Metoda inwersji zapomocą kwasów nie jest dostatecznie ścisła. Również godna uwagi jest metoda Creydt'a, polegająca na oznaczeniu ilości kwasu śluzowego, powstałego przez utlenienie rafinozy kwasem azotowym.

Temat 12.

Poprawka na objętość miąższu przy oznaczaniu cukru w burakach metodą dygestji wodnej.

Referent: V. Stanek. Koreferenci: S. J. Osborn, O. Spengler. E. Saillard, V. Sazavsky.

Komisja przyszła do poniższego wniosku: objętość miąższu buraka jest różna w różnych krajach, a nawet w różnych częściach jednego kraju, — zatem ustalenie określonych liczb, które mogłyby być zastosowane powszechnie, jest rzeczą niemożliwą.

Temat 13.

Oznaczanie dwutlenku siarki w cukrach konsumcyjnych.

Referent: J. Vondrak. Koreferenci: O. Spengler, F. W. Zerban, P. Honig.

a) Dla bieżącej kontroli zawartości dwutlenku siarki w produktach cukrowniczych bezpośrednie miareczkowanie roztworem jodu uważane jest za wystarczające.

b) Dla dokładnego oznaczenia dwutlenku siarki przy wykonywaniu analiz naukowych oraz w przypadkach, kiedy bezpośrednie miareczkowanie daje wyniki wyższe od dopuszczonych przez regulaminy rządowe, proponowany jest sposób następujący: oddestylować dwutlenek siarki po zakwaszeniu roztworu mocnym kwasem i po usunięciu powietrza zapomocą dwutlenku węgla; destylat zbierać w rozcieńczonym roztworze nadtlenku wodoru, lub w wodzie bromowej, lub w roztworze jodu, lub też w roztworze dwuwęglanu sodowego z następnem utlenieniem; powstały kwas siarkowy oznaczyć drogą wagową.

Temat 14.

Ustawa i organizacja Komisji.

Referent: F. Bates. Koreferenci: V. Stanek, O. Spengler, E. Saillard, H. C. Prinsen-Geerligs.

Komisja postanowiła przyjąć tymczasowo ustawę, proponowaną przez P. F. Bates'a, pozostawiając sobie prawo wyboru dodatkowych wice-prezesów. Ustawa rozpatrzona będzie na następnym zjeździe Komisji.

Komisja wyznaczyła komitet wydawniczy w osobach: E. Saillard'a, O. Spengler'a, H. C. S. de Whalley'a i L. Eynon'a.

Na zaproszenie P. H. Main'a, które z uznaniem zostało przyjęte przez wszystkich członków Komisji, następny 9-ty zjazd Komisji ma się odbyć w Londynie w 1935 roku.

Prezes wyraził wielki żal z powodu nieobecności P. Vl. Stanek'a, któremu zły stan zdrowia nie pozwolił na wzięcie udziału w zjeździe.

Komisja postanowiła złożyć wyrazy głębokiego podziękowania na ręce Rektora i Senatu Uniwersytetu Amsterdamskiego, Związku Technicznego Algemeene Vereeniging van Beetwortelsuikerfabrikanten en Raffinadeurs oraz D-ra H. C. Prinsen-Geerligs'a i P. M. G. Wagenaar-Hummelinck'a, którzy tak gościnnie przyjmowali członków zjazdu w pięknej stolicy Holandji, ułatwiając i uprzyjemniając im pobyt sprężystą organizacją miejscową i przepięknemi wycieczkami do najciekawszych miejscowości kraju.

Komisja uczciła pamięć Prof. A. Herzfeld'a, wieloletniego opiekuna i Prezesa Komisji, oraz D-ra F. G. Wiechman'a byłego Sekretarza Komisji, którzy z całem poświęceniem oddawali się ogólnej sprawie rozwoju działalności Komisji.

Na okres trwania zjazdu urządzona była bogata wystawa najnowszych przyrządów do badań cukrowniczych, przeważnie przyrządów optycznych.

XIV.

W sprawie Cukrowniczej Stacji Doświadczalnej w Politechnice Warszawskiej.*)

Komunikat V-ty[1]).

Trzy lata mija od chwili (8.XI 1929 r.) oddania do druku w „*Gazecie Cukrowniczej*" naszego ostatniego komunikatu w sprawie naszej doświadczalni. Chcąc wówczas popchnąć zainicjowane już tak dawno a nieruszające z martwego punktu przedsięwzięcie, gorąco apelowaliśmy do naszych kół cukrowniczych, prosząc o materjalne poparcie. Szacowaliśmy wówczas potrzeby nasze na sumę około **35 000 zł.** Wyniki odezwy owej okazały się, niestety, bardzo nikłe — otrzymaliśmy zasiłki:

od Firmy „Sandomiersko-Wielkopolska Hodowla Nasion"	300 zł.
„ Firmy „Berent i Plewiński w Warszawie"	100 zł.
„ Tow. Akc. Cukrowni „Milejów"	100 zł.
„ Zarządu Cukrowni „Brześć Kujawski"	300 zł.
Razem	**800** zł.

I to wszystko... Zdawało się, iż przedsięwzięcie nasze musi spalić na panewce!... Po dłuższym namyśle wszakże przyszliśmy do przekonania, że — pomimo braku zapewnionych środków pieniężnych — powinniśmy przystąpić do stopniowej, bodaj obliczonej na dłuższy okres czasu, realizacji projektu. Zdecydowaliśmy mianowicie — rozpocząć budowę narazie chociażby części doświadczalnej cukrowni, do wyparki włącznie, przeznaczając na ten cel całą sumę, uzbieraną z zasiłków, otrzymanych od Rady Naczelnej Polskiego Przemysłu Cukrowniczego i różnych firm, oraz część udzielanych Zakładowi naszemu skąpych dotacyj skarbowych i ewentualnych w przyszłości innych naszych środków. Krzepiliśmy się nadzieją, iż po pewnym czasie, gdy będziemy mieli już coś zrobionego, łatwiej zdobędziemy pomoc z zewnątrz!...

---

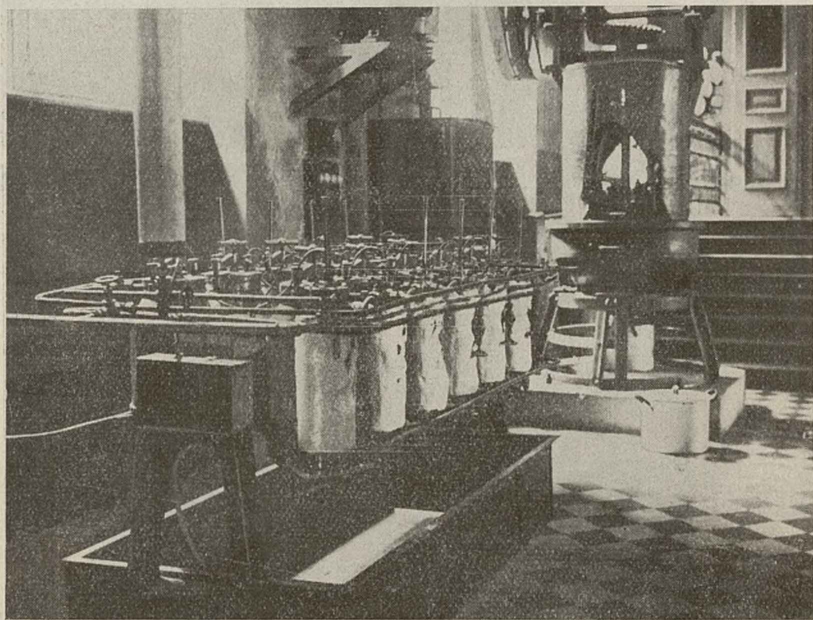
*) Gaz. Cukr. **72,** 1933 r., str. 85.

[1]) Por. komunikaty poprzednie w „*Gazecie Cukrowniczej*": I — t. **56,** str. 643 — 645 (Nr. 1362/1363 z listopada — grudnia 1924 r.), II — t. **57,** str. 304, (Nr. 1384/1385 z maja — czerwca 1925 r.), III — t. **60,** str. 703 — 704 (Nr. 1491 z d. 27.V 1927 r.) i IV — t. **65,** str. 567 — 572 (Nr. 1621 z d. 22 XI 1929 r.).

W takich warunkach w początkach roku 1930 przystąpiliśmy do pracy.

Zamówiliśmy u Firmy ,,Unia'' w Grudziądzu płóczkę do buraków, u Firmy ,,Technika Gorzelnicza'' w Warszawie — niezbędną aparaturę do oczyszczania soku (mierniki, kociołki — defekacyjne i saturacyjne i in. przedmioty), u Firmy ,,J. E. Naeher'' w Niemczech — potrzebne małe pompki, u Firmy ,,J. John'' w Łodzi — części pędniowe, u Firmy ,,Bezet'' w Warszawie — 2 silniki elektryczne. Dodać trzeba, że udało się nam wkrótce zdobyć ze znacznym rabatem od niemieckiej Firmy ,,A. Paschen'' krajalnicę do buraków, od Polskich zaś Zakładów ,,Siemens'' dostaliśmy w darze silnik do napędu tej krajalnicy, od Firmy ,,H. Cegielski'' w Poznaniu — również w darze — 4 błotniarki, oraz że Firma ,,Unia'' udzieliła nam ok. 40%, Firma ,,J. John'' — 60% rabatu.

W styczniu r. 1931, po opracowaniu roboczego projektu instalacji, rozpoczęliśmy montaż zamierzonej narazie części fabryczki. W głównych zarysach robota ta była ukończona przed ferjami letniemi r. 1931. Jednak wykończanie różnych szczegółów urządzenia, otulanie aparatów i prze-



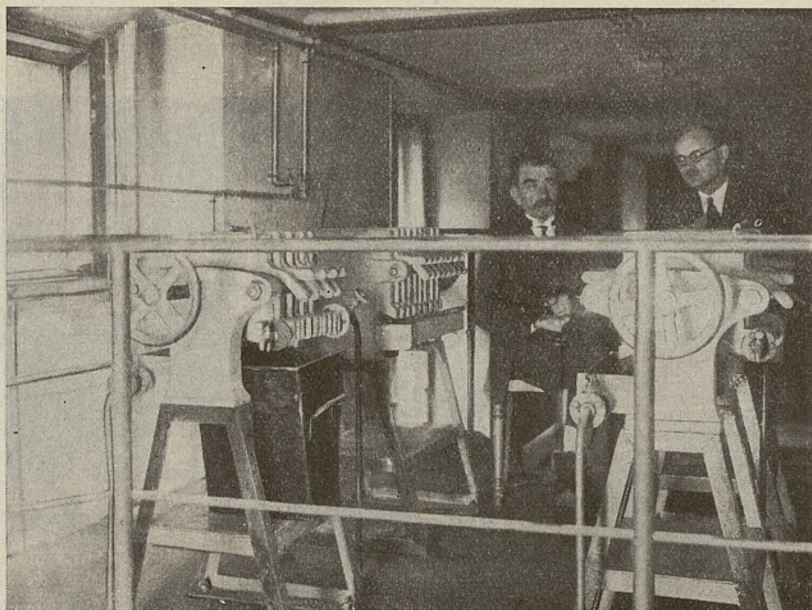
Rys. 35. Baterja dyfuzyjna i krajalnica.

wodów, wreszcie — kompletna przeróbka instalacji do ogrzewania gazem kotła parowego i próby fabryczki na wodzie — zajęły nam jeszcze kilka miesięcy po ferjach letnich — tak, iż dopiero w styczniu roku 1932 rozpocząć mogliśmy przerób buraków, łaskawie ofiarowanych nam (w ilości 2000 *kg*) jesienią 1931 r. przez Dyrekcję Cukrowni i Rafinerji ,,Józefów''. Fabryczkę uruchamialiśmy kilkakrotnie w okresie styczeń — marzec r. ub., przerabiając każdorazowo po 150 — 300 *kg*, przyczem przekonaliśmy się, iż, po usunięciu pewnych drobnych usterek instalacji, na naszym doświadczalnym warsztacie możliwy jest całkiem normalny przerób buraków. Podczas jednej z takich naszych próbnych ,,kampanij'' — w d. 22 lutego r. ub. — mieliśmy zaszczyt przyjmować w naszym Zakładzie grono P. P. Dyrektorów naszych cukrowni z P. Administratorem Dr.

St. Grzybowskim na czele, demonstrować łaskawym gościom naszą fabryczkę w ruchu i, korzystając ze sposobności, omówić sprawę doprowadzenia jej do końca. W niniejszym komunikacie naszym pragnęlibyśmy zaznajomić ogół cukrowników polskich z naszą doświadczalnią w jej stanie obecnym i przedstawić pozostałe jeszcze nasze potrzeby. Załączone fotografje ilustrują urządzenie fabryczki.

Doświadczalnia obliczona jest na przerób ok. 45 *kg* buraków na godzinę, (0,75 *kg/min*). Wodę, potrzebną do fabrykacji, bierze się z wodociągu, wapno się sprowadza gotowe, gaz saturacyjny (CO_2, wzgl. SO_2) stosowany jest płynny — z butli żelaznych. Do poruszania pomp, krajalnicy i t. p. służą silniki elektryczne, do ogrzewania aparatów — para z kotła parowego.

Buraki, przeznaczone do przerobu, przechowywane są narazie w kopcu, nakrytym ziemią (ewentualnie — jeszcze i matami słomianemi). Kopiec układa się



Rys. 36. Błotniarki.

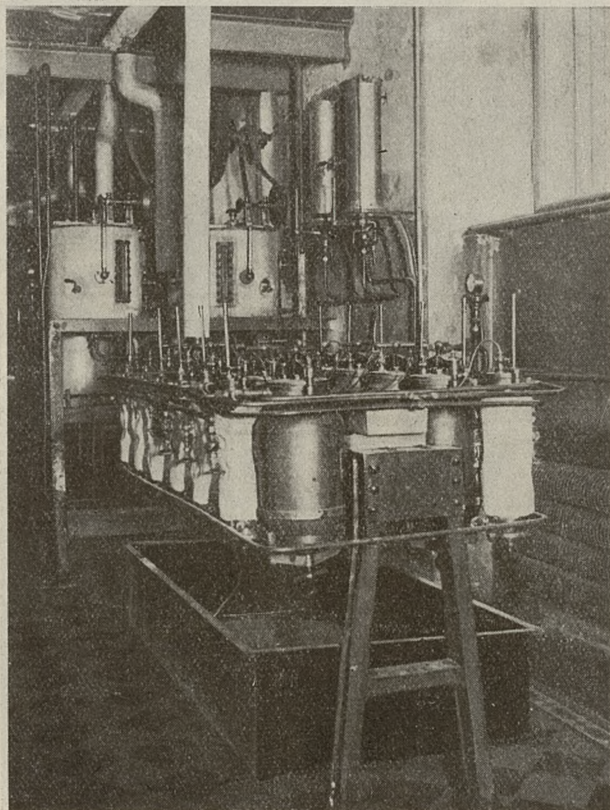
w wykopie, wyłożonym deskami, urządzonym w wewnętrznem podwórku gmachu chemicznego Politechniki, obok korytarza, w którym zainstalowano fabryczkę. Z czasem, gdy będą środki, wybuduje się piwnicę do przechowywania buraków. W temże podwórku stoi płóczka bębnowa z blachy żelaznej o napędzie ręcznym, o bębnie o ∅ 500 i dł. 800 *mm* (dostarczona przez firmę „Unia"); wymyć może nie mniej niż 200 *kg* buraków na godzinę; do płóczki doprowadzona jest komunikacja wodna z pomieszczenia, gdzie się znajduje właściwa doświadczalnia (korytarz na parterze Zakładu).

Myte buraki z podwórka przenoszone są ręcznie — w koszach — do krajalnicy. Krajalnica tarczowa dociskowa (dostarczona przez Firmę „Tow. Akc. dawniej A. Paschen" w Cöthen), ustawiona na specjalnej żelbetowej konsoli, posiada tarczę o ∅ 800 *mm* z 2-ma skrzynkami jednonożowemi o wym. 205 × 115 *mm*, typu „Unerreicht". Napędzana jest przez silnik elektryczny o mocy 1,65 KM i o $n = 940/min$ (ofiarowana przez Polskie Zakłady „Siemens") przez przekładnię pasową. Celem możliwego zmniejszenia wydajności tej zbyt dużej dla fabryczki maszyny, liczbę jej obrotów (normalnie — 75 na minutę) zredukowaliśmy do 30 na min.[1]).

[1]) Wydajność krajalnicy pomimo to jeszcze kilkakrotnie przewyższała zapotrzebowanie warsztatu.

Krajankę, przy ustawieniu noży (daszkowych o wym. 165 × 80 *mm* i o podziałce 6,8 *mm* na 2½ × 3½ *mm*, otrzymywaliśmy zupełnie dobrą. Krajankę, zbieraną kolejno do jednego z 2 dwudziestolitrowych aluminjowych naczyń, po odważeniu na wadze Roberwala odpowiedniego ładunku, w ręczny sposób przenosiło się do dyfuzorów.

Baterja dyfuzyjna, ofiarowana przez Firmę „Zieleniewski i Fitzner-Gamper", składa się z 12 dyfuzorów o pojemności 9,1 *l* i 12 ogrzewaczy o pow. ogrzew. ok. 0,07 m^2 każdy, zawieszonych na wspólnej żelaznej podstawie koziołkowej, oraz komunikacji z rurek o średnicy 10/12 *mm;* przy każdym członie barteji, zamiast — jak zwykle — trzech zaworów, ustawiony jest jeden kran trójdrogowy; aparatura cała jest wykonana z miedzi i mosiądzu i pocynowana od wewnątrz. Woda z wodociągu, służąca do prowadzenia dyfuzji, ogrzewana jest do pożądanej temperatury w ogrzewaczu gazowym o wydajności do 6 *l/min* wody o temp. 45 — 50°, (dostar-



Rys. 37. Baterja dyfuzyjna, mierniki i defekatory.

czonym przez „Technikę Gorzelniczą"). Ciepła woda spływa do zbiornika z termometrem, skąd przesyła ją na dyfuzję pompka obrotowa, dostarczona przez Firmę „J. E. Naeher" w Chemnitz, typu „Zahnradkolben-Pumpe" (pompa trybowa), wykonana całkowicie z krzemowego żeliwa, o wydajności 3 *l* wody na *min,* na ciśnienie robocze do 2,5 *atm.* Sok z baterji dyfuzyjnej idzie do jednego z 2-ch miedzianych cynowanych mierniczków o ∅ 140 i wys. 500 *mm* (całk. pojemn. ok. 7,7 *l*), należycie uzbrojonych (dostarczonych przez „Techn. Gorzeln."). Wysłodki i woda dyfuzyjna wyrzucane są do żelaznego wózka, ustawianego pod baterją, mieszczącego odpadki z 4 godzin roboty.

Stacja oczyszczania soku składa się z następujących aparatów:

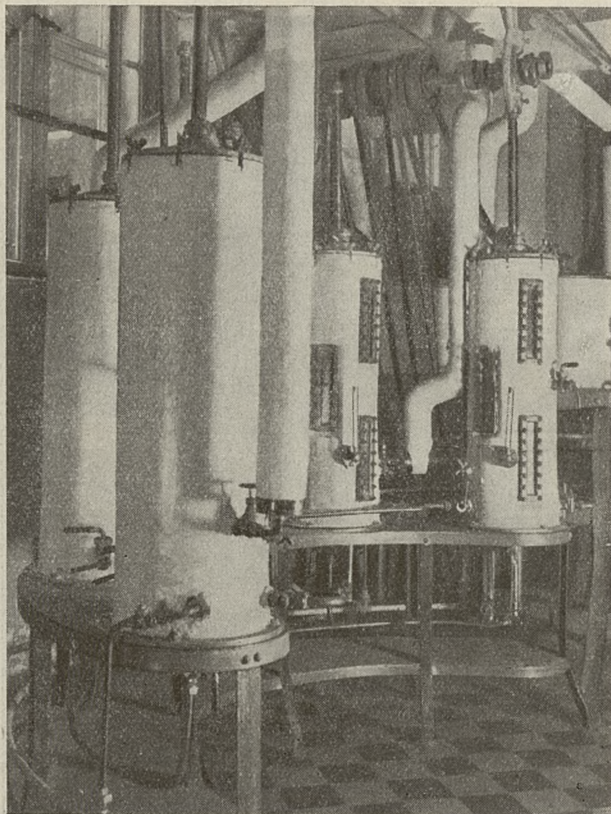
2 kociołki defekacyjne, służące jednocześnie jako ogrzewacze soku surowego, o ∅ 340 i wys. 400 *mm* (całk. pojemn. ok. 36 *l*), zaopatrzone każdy w wężownicę

parową o pow. ogrz. ok. 0,1 m^2, w mieszadełko śmigłowe na łożysku kulkowem, szkło wzierne i całkowite uzbrojenie;

5 kociołków saturacyjnych (3 — do I-ej, 2 — do II-ej saturacji) o Ø 250 i wys. 940 *mm* (całk. pojemn. ok. 46 *l*), z wężownicami parowemi o pow. ogrz. ok. 0,1 m^2, szkłami wziernemi i potrzebnem uzbrojeniem;

1 zbiornik-ogrzewacz do soku rzadkiego cedzonego po II błotniarkach o Ø 250 i wys. 470 *mm* (całk. pojemn. ok. 23 *l*) z wężownicą parową i szkłem sokowskazowem (wymienione wyżej kociołki i ogrzewacz wykonane są z miedzi i mosiądzu i pocynowane — dostarczone przez ,,Techn. Gorzelni.'');

2 błotniarki ramowe do soku po I saturacji i 2 do soku po II saturacji, składające się każda z 8 (po I sat.), względnie — z 4 (po II sat.) ram o wymiarach 230 × × 230 × 23 *mm* (pow. cedz. jednej błotniarki ok. 0,84 m^2, wzgl. — 0,42 m^2, pojem-



Rys. 38. Stacja I i II saturacji.

ność ok. 9,6 *l*, wzg. — 4,8 *l*), wykonane z krzemowego żeliwa, ofiarowane przez Firmę ,,H. Cegielski'' w Poznaniu.

Błotniarki i wyżej wymieniony zbiornik-ogrzewacz ustawione są na żelaznym pomoście, umieszczonym na wysokości ok. 2,7 *m* nad poziomem podłogi parteru, zbudowanym przez Firmę ,,Przedsiębiorstwo Budowlane Jan Kręcki'' w Warszawie.

Przez cedzidła woreczkowe soku rzadkiego się nie cedzi, gdyż, przy stosunkowo dużej powierzchni błotniarek i stosowaniu ścisłego płótna lnianego, błotniarki dają przesącz zupełnie klarowny[1]).

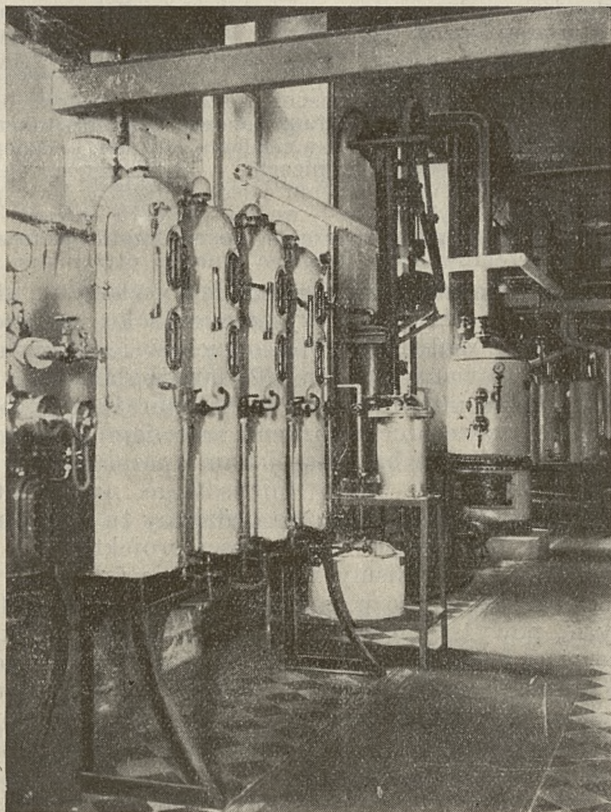
---

[1]) Jedną z mniejszych błotniarek jako zbędną po II saturacji zamierzamy w najbliższej przyszłości zastosować na projektowanej stacji oczyszczania klarówek.

Do pompowania soku po I saturacji i soku po II saturacji na błotniarki oraz do pompowania cedzonego soku II saturacji z wymienionego wyżej zbiornika-ogrzewacza na wyparkę służą pompki trybowe J. E. Naehera z krzemowego żeliwa, podobne do powyższej pompki wodnej.

Do napędzania mieszadełek w defekatorach oraz czterech wyżej wskazanych pompek służy transmisja, poruszana przez silnik elektryczny o mocy 1,5 KM, i o $n = 700/min$ (dostarczony przez Firmę „Bezet").

Stężanie soku odbywa się w wyparce czterodziałowej, składającej się z 4-ch jednakowych aparatów typu Roberta o zawieszonej komorze grzejnej, wykonanych z miedzi i mosiądzu z pocynowaniem od wewnątrz; każdy aparacik, o wym. — ∅ 220 i wysok. ok. 700 *mm* i o pow. ogrz. ok. 0,7 m^2, ustawiony jest na zbiorniczku do skroplin o ∅ 220 i wys. ok. 550 *mm;* wyparka zaopatrzona jest w całko-



Rys. 39. Wyparka i kocioł parowy.

wite niezbędne uzbrojenie (szkła wzierne, termometry, manometry, komunikacje do ściągania gazów i t. d.) oraz w urządzenia, umożliwiające obserwowanie odpływu skroplin z komór grzejnych i pobieranie próbek soku z każdego działu. Cały ten pięknie wykonany zespół, łącznie z masywną podstawą żelazną, otrzymaliśmy w darze od Firmy „Tow. Akc. Borman, Szwede i S-ka", dziś, niestety, zlikwidowanej.

Opary z IV działu wyparki idą do skraplacza powierzchniowego (dostarczonego przez Firmę „L. Zieleniewski S. A." w Krakowie); jest to zamknięte cylindryczne naczynie miedziane o ∅ 300 i wys. 500 *mm*, przez które przepływa zimna woda i w którem umieszczona jest 9-cio zwojowa wężownica do skraplania oparów o ∅ 22 *mm* i powierzchni chłodzenia ok. 0,47 m^2. Z wymienionej wężownicy skropliny spływają do jednego z 2-ch kolejno pracujących zamkniętych żelaznych zbiorniczków (z płynowskazami), skąd wodę co pewien czas spuszcza się do kanału; owe zbiorniczki zaś górą połączone są z pompą próżniową (tłokową, jednocylindrową),

dostarczoną przez Firmę „G. Christ" w Berlinie. Do napędu tej pompy służy silnik elektryczny o mocy 0,5 KM i $n = 720/min$ (od „Bezeta"). Skropliny z III i IV działów wyparki, po oziębieniu w zainstalowanej do tego celu miedzianej chłodniczce powierzchniowej, ściągane są do tych samych wymienionych wyżej żelaznych zbiorniczków próżniowych; skropliny zaś z I i II działu kierowane są (pod ciśnieniem pary grzejnej) albo do zbiornika do wody zasilającej kocioł, albo do kanału.

Sok gęsty z IV działu wyparki spływa do jednego z 2-ch kolejno pracujących zbiorniczków miedzianych (∅ 250, wys. 400 *mm*, całk. pojemn. ok. 19 *l*), ustawionych nieco niżej wyparki i odpowiednio skomunikowanych z IV działem. Tu się kończy zainstalowana do dziś dnia część naszego doświadczalnego warsztatu — o końcowe stacje cukrowni musimy się jeszcze postarać!

Parę do ogrzewania dyfuzji, stacji oczyszczania soku i I działu wyparki daje kocioł stojący płomiennorurkowy o pow. ogrz. ok. 2,4 m^2 i o normalnem napełnieniu ∾ 125 *l*, dostarczony przed kilku jeszcze laty (ze znacznym rabatem) przez Firmę „L. Zieleniewski S. A.". Zasilany jest kocioł wodą albo bezpośrednio z sieci wodociągowej, albo zapomocą ręcznej pompy tłokowej i ogrzewany jest gazem zapomocą bunsenowskiego palnika własnej naszej konstrukcji, ustawionego na 2-calowej komunikacji gazowej. Palnik funkcjonował zupełnie dobrze: w 1/2 godz. po zapaleniu go — kocioł dawał parę już o ciśnieniu 1 ½ *atm*, i ciśnienie pary utrzymywało się zazwyczaj z łatwością w granicach 2 — 3 *atm* roboczych (kocioł zbudowany jest na 10 *atm* rob.) po uruchomieniu całego warsztatu do wyparki włącznie. Co do końcowych stacyj fabrykacji, to — według projektu naszego — nie będą one uruchamiane jednocześnie z pierwszą częścią doświadczalni (gotowanie i przerób cukrzycy będzie się przeprowadzało drugiego dnia po otrzymaniu soku gęstego).

Tak się przedstawia urządzenie naszej fabryczki w jej stanie dotychczasowym, a więc bez stacyj — oczyszczania soku gęstego, gotowania i przerobu cukrzycy I rzutu, przerobu odcieków i niższych rzutów; ponadto nie jest zainstalowana i nader pożądana byłaby, jak na dzisiejsze warunki przemysłu, specjalna doświadczalna aparatura do badań w skali półfabrycznej nad oczyszczaniem różnemi metodami klarówek[1]). Poniżej podajemy wykaz i kosztorys brakującej nam aparatury.

Przechodzimy teraz do stanu finansowego naszej „Cukrowniczej Stacji Doświadczalnej" (sumy pieniężne będziemy tu podawali w liczbach zaokrąglonych), oraz do niewykonanej części projektu.

Do d. 1.X 1932 r. wydaliśmy na urządzenie fabryczki i w związku z prowadzoną od r. 1924 akcją w gotówce ogółem ok. 36 000 zł.

Na pokrycie powyższych wydatków użyliśmy: 1) ok. 21 000 zł., które się uzbierało z ofiar pieniężnych i z procentów od tych sum przechowywanych w Banku Cukrownictwa i Banku Gospodarstwa Krajowego; 2) ok. 11 000 zł. ze Skarbowego budżetu naszego Zakł du; 3) ok. 1 000 zł. z t. zw. „sum pracownianych" Politechniki, udzielonych Zakładowi i 4) ok. 3 000 zł. z innych źródeł.

Poza tem, jak już wspominaliśmy, otrzymaliśmy szereg darów w naturze, mianowicie (w nawiasach podajemy wypośrodkowaną przez nas w przybliżeniu ich wartość): baterję dyfuzyjną (ok. 6 000 zł.), baterję wyparną (ok. 4 000 zł.), 4 błotniarki (ok. 1 600 zł.), elektromotor z sankami i tabliczką łącznikową (ok. 400 zł.), materjały otulinowe od Firmy „Orłorog" (ok. 400 zł.); Firmy — „L. Zieleniewski", „J. John", „Unia", „A. Paschen" i „Temler i Szwede" bonifikowały nam ogółem znaczną sumę (ok. 9 000 zł.). Wreszcie w ostatnich czasach, mianowicie, we wrześniu r. ub. za inicjatywą P. Adm. Dra St. Grzybowskiego, cukrownia i Rafinerja „Dobrzelin" zbudowała nam „gratis" w warsztatach swoich — żelazny pomost z takiemiż schodami, przeznaczony do umieszczenia projektowanej aparatury do oczyszczania soku gęstego i klarówek, nowej transmisji i in. przedmiotów (wartość — ok. 1 600 zł.).

[1]) Większa część stacyj tych jest już obecnie zainstalowana.

Z powyższego widzimy, iż wartość doświadczalni w jej stanie obecnym wynosi ogółem **około 59 000 zł.**

Pozostałe jeszcze niezaspokojone potrzeby „Cukrowniczej Stacji Doświadczalnej” przedstawiają się jak następuje:

Żelazna skrzynka i mieszadło do przyrządzania mleka wapiennego[1]	ok.	200 zł.
2 kociołki miedziane z mieszadłami Furowicza i wężownicami parowemi do rozpuszczania mączek, defeko-saturacji klarówek, mieszania ich z węglem aktywowanym i t. p. (jednocześnie — zbiorniki-ogrzewacze do soku gęstego), łącznie z podstawą żelazną	ok.	2 600 zł.
2 cedzidełka woreczkowe i 2 zbiorniki do cedzonych klarówek i(soku gęstego) — miedziane — na wspólnej podstawie żelaznej	ok.	1 300 zł.
1 warnik miedziany na 50 *kg* cukrzycy	ok.	2 000 zł.
1 mieszadło cukrzycowe miedziane z płaszczem podwójnym na 50 *kg* cukrzycy, łącznie z przekładnią ślimakową i kółkami pasowemi.	ok.	2 500 zł.
Urządzenie elektryczne do regulacji temperatury w mieszadle	ok.	400 zł.
1 pompka trybowa z krzem. żeliwa do pompowania klarówek z węglem na błotniarkę	ok.	400 zł.
1 silnik elektryczny do poruszania mieszadła cukrzycowego, mieszadeł w klarownicach, pompki powyższej i in.	ok.	400 zł.
1 silnik elektryczny do napędzania wirówki o średnicy bębna 300 *mm* (już posiadanej)	ok.	400 zł.
Materjały montażowe i izolacyjne, transmisje, komunikacje (z robocizną)	ok.	2 800 zł.
Różne przeróbki i uzupełnienia istniejącej instalacji	ok.	2 000 zł.
Razem	**ok.**	**15 000 zł.**

Z wyżej podanego opisu doświadczalni i wykazu kosztów instalacji już istniejącej i kosztów instalacji projektowanej pozostałej — widać, iż zrobiono sporo, iż wykonana została już większa część całości projektu, że koszty tego, co pozostało do zainstalowania są stosunkowo nieduże. Zwracając na to uwagę, raz jeszcze przedkładamy sprawę „Cukrowniczej Stacji Doświadczalnej” naszemu społeczeństwu cukrowniczemu, — raz jeszcze usilnie prosimy o poparcie naszego wysiłku!

Kilkakrotnie już podnosiliśmy potrzebę istnienia doświadczalni. Raz jeszcze podkreślamy, iż, tylko rozporządzając podobnym do naszego półfabrycznym warsztatem, będziemy mogli należycie i z łatwością badać istniejące i nanowo wprowadzone metody fabrykacji, badać przemiany, jakim ulegają w procesie fabrykacji cukru rozmaite składniki buraka, badać przerób buraków o różnym składzie i t. p. Prowadzenie tego rodzaju badań na warsztacie fabrycznym, jak wykazała wieloletnia praktyka naukowa, jest zbyt kosztowne, daje niepewne lub mylne wyniki, albo też jest zgoła niemożliwe. W dobie obecnej, wobec niesłychanie trudnych warunków istnienia przemysłu, depresji cen na cukier, wygórowanych wymagań rynku i szalonej konkurencji, — należy czynić wszystko, aby

[1]) Mleko narazie przyrządzaliśmy w sposób bardziej prymitywny.

obniżyć koszty produkcji i ulepszyć produkt. Rozwiązywanie tych zagadnień technicznych — takich dziś aktualnych zagadnień, jak sprawa racjonalnej metody oczyszczania soku, sprawa polepszenia jakości klarówek i in., — jest nie do pomyślenia bez doświadczalnego warsztatu! Nasza doświadczalnia umożliwi personelowi Politechniki, personelowi Instytutu Przemysłu Cukrowniczego i ogółowi cukrowników naszych — pracę badawczą we wskazanym kierunku.

Kończąc niniejszy komunikat, podajemy wykaz instytucyj i firm, które swem materjalnem poparciem przyczyniły się do powstania „Cukrowniczej Stacji Doświadczalnej".

Zasiłki pieniężne.

W r. 1924	od Rady Naczelnej Polskiego Przemysłu Cukrowniczego	6 000 zł.
„ „ „	„ Tow. Akc. Borman, Szwede i S-ka	500 zł.
„ „ 1925	„ Tow. Akc. Cukrownia Kruszwica	500 zł.
„ „ 1925	od Sp. z ogr. odp. Cukrownia w Gostyniu . . .	1 000 zł.
„ „ 1925	od S. A. Polskie Fabryki Maszyn i Wagonów L. Zieleniewski	5 000 zł.
„ „ 1925	od Tow. Akc. Cukrownia Chełmża	500 zł.
„ „ 1929	od Firmy Sandomiersko - Wielkopolska Hodowla Nasion	300 zł.
„ „ 1930	od Firmy Berent i Plewiński	100 zł.
„ „ 1930	od Tow. Akc. Cukrownia Milejów	300 zł.
„ „ 1930	od Sp. Akc. Cukrownia Brześć Kujawski	300 zł.
	Razem	14 300 zł.

Dary w naturze:

W r. 1924	od Sp. Akc. „Moc" wirówka laboratoryjna — o wartości ok.	300 zł.
„ „ 1927	od Tow. Akc. Borman, Szwede i S-ka kompletna czterodziałowa wyparka — o wartości ok. . . .	4 000 zł.
„ „ 1929	od Sp. Akc. L. Zieleniewski i Fitzner-Gamper kompletna baterja dyfuzyjna — o wartości ok. . .	6 000 zł.
„ „ 1930	od Sp. Akc. H. Cegielski 4 błotniarki — o wartości ok..	1 600 zł.
„ „ 1930	od Sp. Akc. Polskie Zakłady Siemens silnik elektr. z sankami i tabliczką łącznikową — o wartości ok..	400 zł.
„ „ 1931	i 1932 od Firmy „Orłorog" materjały otulinowe — o wartości ok.	400 zł.
„ „ 1932	od Administracji Cukrowni i Rafinerji „Dobrzelin" — żelazny pomost ze schodami—o wartości ok.	1 600 zł.
	Razem	14 300 zł.

Bonifikaty, wzgl. upusty na rachunkach:

W r. 1924	Sp. Akc. L. Zieleniewski w Krakowie . . .	ok.	1 500 zł.
„ „ 1930	Firma „Unia" w Grudziądzu	ok.	100 zł.
„ „ 1930	„ „A. Paschen" w Cöthen (w Niemczech)	ok.	6 400 zł.
„ „ 1931	„ „J. John" w Łodzi	ok.	900 zł.
„ „ 1931	„ „Temler i Szwede "w Warszawie . .	ok.	100 zł.
	Razem	ok.	9 000 zł.

Składając wymienionym instytucjom i firmom gorące podziękowanie, raz jeszcze prosimy wszystkich, kogo obchodzi sprawa rozwoju naszego przemysłu cukrowniczego, dopomóc nam w doprowadzeniu dzieła, częściowo już wykonanego — do końca!

Adjunkt Zakładu,
wykładowca technologji węglowodanów
Inż.-Techn. *A. Siwicki.*

Kierownik Zakładu Technologji Węglowodanów
Politechniki Warszawskiej
Profesor Inż.-Techn. *K. Smoleński.*

STRESZCZENIE.

Autorzy dają sprawozdanie z postępów w organizowaniu Cukrowniczej Stacji Doświadczalnej przy Politechnice Warszawskiej od czasu ostatniego komunikatu w tej sprawie z dn. 8.XI 1929 r. W styczniu 1931 r. rozpoczęto montaż części fabryczki, który ukończono w końcu tegoż roku. W obecnym stanie fabryczka posiada następujące stacje: krajalnicę, dyfuzję, mierniczki, defekację, saturację I i II, błotniarki, wyparkę, kocioł parowy, ogrzewany gazem oraz potrzebne do prowadzenia tej części fabryczki silniki, pompy. W styczniu 1932 r. rozpoczęto pierwszy przerób buraków. W organizowanej fabryczce brak jeszcze stacyj: oczyszczania soku gęstego, gotowania i przerobu cukrzycy I rzutu, przerobu odcieków i niższych rzutów oraz doświadczalnej stacji oczyszczania klarówek różnemi metodami.

Podany jest następnie wykaz i kosztorys brakującej aparatury oraz sprawozdanie finansowe „Cukrowniczej Stacji Doświadczalnej". W zakończeniu komunikatu autorzy zwracają się z apelem do społeczeństwa cukrowniczego o pomoc materjalną i poparcie, któreby umożliwiły zrealizowanie całości projektu „Cukrowniczej Stacji Doświadczalnej".

K. SMOLEŃSKI, Professeur et A. SIWICKI, Professeur-Agrégé.

L'Usine Expérimentale de Sucrerie à l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

Résumé.

Les auteurs présentent un compte rendu des travaux d'organisation de l'Usine Expérimentale de Sucrerie à l'Ecole Polytechnique de Varsovie depuis la communication précédente sur cette question, faite le 8 Novembre 1929. Le montage d'une partie de l'usine était commencé au mois de Janvier 1931 et achevé vers la fin de la même année. A l'heure actuelle l'Usine Expérimentale comprend les postes suivants: un coupe-racine, une batterie de diffusion, des bacs jaugeurs, le poste du chaulage, de I-ière et de II-ième carbonatation, des filtres-presses, le poste de l'évaporation, une chaudière à vapeur, chauffée au gaz, les moteurs et les pompes, nécessaires pour faire marcher cette partie de l'usine. Les premières betteraves furent travaillées au mois de Janvier 1932.

Les postes suivants manquent encore à l'Usine Expérimentale: le poste de l'épuration des jus denses, le poste de la cuite et du travail de la masse-cuite de I-er jet, le poste du travail des égouts et des bas produits et un poste pour essayer les différents procédés de l'épuration des refontes.

Les auteurs présentent une liste et un devis des appareils manquants et un compte rendu des finances de l'Usine Expérimentale. Les auteurs s'adressent ensuite aux sphères sucrières en sollicitant leur secours matériel et leur appui, qui leurs aideraient à réaliser en entier le projet de l'Usine Expérimentale de Sucrerie.

XV.

Inż. M. WERKENTHIN.

Pięćdziesięciolecie Związku Chemików Przemysłu Cukrowniczego, Gorzelniczego i Przemysłów Rolnych Francji z Kolonjami.*)

Cinquantenaire de l'Association des Chimistes de Sucrerie, de Distillerie et des Industries Agricoles de France et des Colonies.

W roku zeszłym 1932 Związek Chemików Przemysłu Cukrowniczego, Gorzelniczego i Przemysłów Rolnych Francji z Kolonjami obchodził 50-lecie swego istnienia.

Czas powstania Związku był czasem ciężkiego kryzysu dla przemysłu cukrowniczego Francji. Do roku 1878 Francja zajmowała pierwsze miejsce wśród europejskich krajów cukrowniczych; w latach następnych produkcja cukru we Francji zamiast wzrastać, jak to miało miejsce w krajach sąsiednich, spadła z 379 000 tonn w roku 1877/78 na 238 000 tonn w roku 1879/80. Rolnictwo francuskie zadowalało się burakami wysokoplennemi, lecz bardzo niskiej jakości, skutkiem czego cukrownie z trudem osiągały wydajność 5% cukru, podczas gdy sąsiednie cukrownie niemieckie produkowały do 10% cukru z buraków. Przyczyn takiego zaniedbania hodowli buraka w owych dalekich czasach należy częściowo doszukiwać się w ustawodawstwie francuskiem, według którego opodatkowany był cukier, a nie przerobione buraki (hodowla buraków wysokocukrowych w Niemczech wywołana była opodatkowaniem samego surowca).

W czasie tak ciężkiego szamotania się przemysłu i bezskutecznej walki z konkurencją zagraniczną znalazła się grupa techników i chemików, których wspólnem dążeniem było podniesienie hodowli buraka, ulepszenie metod fabrykacyjnych oraz znalezienie ku temu najkrótszych dróg przez odpowiednie badania naukowe i techniczne.

W 1882 roku na kongresie cukrowniczym w Saint-Ouentin rzucona była myśl utworzenia Związku Chemików Przemysłu Cukrowniczego, Gorzelniczego i Przemysłów Rolnych, Myśl ta niezwłocznie została urzeczywistniona i założyciele Związku, w liczbie których byli Dupont, Pellet, Vivien fabrykant Gallois i inni, zwrócili się z odezwą do wszyst-

*) Gaz. Cukr., **72**, 1933 r., str. 302.

kich „uczonych, przemysłowców, chemików i inżynierów", pracujących w przemysłach rolnych, nawołując do zjednoczenia się w celu „ujawnienia i przeprowadzenia nowych pomysłów, metod analitycznych i sposobów fabrykacyjnych oraz w celu orzeczenia, jakie ulepszenia winny być zbadane i wypróbowane".

„Drzwi naszego Związku otwarte są dla wszystkich adeptów naszego przemysłu", głosiła odezwa: „gdyż wtedy spodziewać się możemy najbardziej owocnej pracy od rzeszenia ludzi o różnych ideach i zainteresowaniach w dziedzinie badawczej, dążących jednakże do jednego wspólnego celu". Liczba członków Związku zaczęła szybko wzrastać i Związek wkrótce rozpoczął swą działalność.

Skutecznej i owocnej pracy Związku w znacznym stopniu sprzyjała zmiana ustawodawstwa francuskiego: prawem z 1884 roku opodatkowane były przerabiane buraki, co stało się bodźcem do hodowli buraków wysokocukrowych i do ulepszenia metod fabrykacyjnych.

Pierwszym prezesem Związku był P. Dehérain —wybitny znawca hodowli buraka, z liczby późniejszych prezesów wymienić należy P. P. Vivien, Barbet, Manoury, Vilmorin, Naudet; z pośród sekretarzy — P. P. Pellet i Grobert. Od roku 1931 prezesem Związku jest P. E. Bué, sekretarzem — P. R. Pique (od roku 1927).

Związek organizował zebrania miesięczne i kongresy prowincjonalne w różnych ośrodkach rolniczych i przemysłowych kraju. Sprawozdania z tych zebrań, na których wspólnie roztrząsane były zagadnienia techniczne i chemiczne, ogłaszane były drukiem w czasopiśmie miesięcznem, wydawanem od roku 1883 przez Związek. „*Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie, de Distillerie et des Industries Agricoles de France et des Colonies*" liczy obecnie już 49 tomów.

W *Bulletin* ogłaszane były również obszerniejsze prace członków Związku, dlatego też *Bulletin* jest najlepszem odbiciem działalności badawczej Związku. Zagadnienia, nad któremi pracowali poszczególni członkowie Związku, należą do najróżnorodniejszych gałęzi przemysłu rolnego i obejmują przemysł cukrowniczy (buraczany i trzcinowy), rafinerski, gorzelniczy, octowy, piwowarstwo, syropiarstwo, krochmalnictwo, drożdżownictwo, winiarstwo i t. d.

Tematy najważniejszych prac badawczych w zakresie cukrownictwa dotyczyły: hodowli buraka (Dehérain, Pagnoul, Pellet, Saillard, Vilmorin), dyfuzji (Battut, Dupont, Pellet, Aulard, Naudet), wyparki, (Pellet, Vivien, Horsin-Déon, Battut), zastosowania kwasu siarkawego i pochodnych siarki (Aulard, Fradiss, Sidersky, Horsin-Déon, Battut, Grobert, Dupont, Fouquet, Mestre), krystalizacji (Manoury, Aulard, Fouquet, Fradiss, Zamaron), odcukrzania melasu (Leplay, Manoury, Aulard), fabrykacji cukru trzcinowego (Pellet, Saillard, Dupont, Barbet, Manoury, Dureau, Zamaron, Lafeuille), aparatury cukrowniczej (Horsin-Déon, Aulard, Grobert, Naudet, Lafeuille). Najważniejsze prace w zakresie przemysłów fermentacyjnych i cukrownictwa dotyczyły wprowadzenia zasad Pasteur'a do przemysłu (Lindet, Lefèvre), teorji kolumny rektyfikacyjnej (Barbet), zastosowania alkoholu i mieszanek alkoholowych do silników spalinowych (Barbaudy, Lindet, Sidersky), denaturacji alkoholu (Barbet, Sidersky) i t. d.

Wyniki, osiągnięte w ciągu ubiegłych lat 50-ciu przez francuski przemysł cukrowniczy pod względem ulepszenia hodowli buraka, procesów fabrykacyjnych i aparatury fabrycznej, do zdobycia których w znacznym stopniu przyczyniła się praca Związku, najtrafniej scharakteryzował

jeden z uczestników obchodu pięćdziesięciolecia w słowach: „W roku 1883/84 czynnych było ok. 450 cukrowni, które wyprodukowały 406 000 tonn cukru, w roku 1930/31 czynnych było 109 cukrowni, które wyprodukowały 1 057 000 tonn cukru".

Z szeregu publikacyj, wydanych przez Związek, wymienić należy „Przepisy do kupna buraków wg. gęstości soku" oraz przepisy do badania nawozów.

Od czasu swego założenia Związek stale organizuje konkursy prac badawczych na różne tematy i udziela nagród za najlepsze prace; wyniki konkursów ogłaszane są w *Bulletin*'ie.

Związek Chemików Przemysłu Cukrowniczego, Gorzelniczego i Przemysłów Rolnych Francji z Kolonjami odegrał poważną rolę w historji powstawania związków i kongresów chemji stosowanej. Związek Chemików Przemysłów Rolnych był pierwszym związkiem chemji stosowanej we Francji, a w 1894 roku, wspólnie z Belgijskim Związkiem Chemików, zorganizował pierwszy Międzynarodowy Kongres Chemji Stosowanej, będąc w ten sposób jednym z twórców tak poważnej obecnie placówki wymiany wiedzy międzynarodowej. Drugi i czwarty Międzynarodowe Kongresy Chemji Stosowanej, które odbyły się w Paryżu, również zorganizowane były przez francuski Związek Chemików Przemysłów Rolnych.

Współpraca ze Związkiem na polu badawczem otwarta jest dla obcokrajowców i około 1/3 członków Związku należy do narodów obcych.

Obchód 50-lecia Związku zgromadził w Paryżu licznych cukrowników francuskich. Z okazji półwiekowego swego istnienia Związek wydał piękną księgę pamiątkową oraz odbił artystycznie wykonaną tabliczkę pamiątkową z bronzu. Pamiątki te otrzymał również Instytut Przemysłu Cukrowniczego w Polsce.

XVI.

Inż. JERZY ZALESKI.

Wyniki badania cukrów surowych.

Na skutek życzenia Rady Naczelnej Polskiego Przemysłu Cukrowniczego, w dniu 1.X. 1932 r. przy Instytucie Przemysłu Cukrowniczego w Polsce, postanowieniem Prezesa Izby Przemysłowo-Handlowej w Warszawie został ustanowiony przysięgły rzeczoznawca w dziedzinie analitycznego badania produktów cukrowniczych.

Czynnością, którą spełniał rzeczoznawca w roku sprawozdawczym 1932/33, było badanie surowych cukrów eksportowych, nadsyłanych mu przez odpowiednich przysięgłych próbobiorców z Gdyni, lub Gdańska. Każda z nadesłanych próbek odbierana była z partji cukru, wynoszącej 500 worków. Ogółem nadesłano i zbadano w r. 1932/33 — 1384 próbek cukru surowego, będących odpowiednikiem 69 200 tonn cukru eksportowanego.

Przy badaniu stosowano poniżej podaną metodę, opartą na uchwale Międzynarodowej Komisji do Ujednostajnienia Metod Badania Produktów Cukrowniczych.

1. *Polaryzacja bezpośrednia:* Po wysypaniu próby cukru na miskę porcelanową i dokładnem wymieszaniu, odważa się na wadze technicznej (dokładność 2,0 *mgr*) 26 gramów cukru w miseczce nowosrebrnej. Spłókuje się dokładnie wodą gorącą przez lejek do kolby miarowej na 100 *ccm*, (kolba sprawdzona — waga wody 99,717 *gr* w temp. 20°C) i dolewa się wody do 3/4 objętości kolby. Rozpuszcza się cukier dokładnie, roztwór ochładza do 20°C, przez wstawienie do kąpieli o temp. 20°C. Dodaje się następnie 1/2 cm^3 zasadowego octanu ołowiu, zbija pianę przez dodatek jednej kropli eteru, dopełnia wodą do kreski, kłóci i sączy, wylewając całą zawartość kolby na suchy karbowany sączek. Sączy się pod przykryciem. Odrzuca się pierwszą porcję przesączu (ca. 25 cm^3), resztą zaś przesączu napełnia się rurkę polarymetryczną na 200 *mm* i polaryzuje w temperaturze 20°C. Światło lampy polarymetru winno być przepuszczone przez roztwór dwuchromianu potasowego, przyrządzony w ten sposób, aby iloczyn grubości warstwy roztworu dwuchromianu w centymetrach, przez procentową zawartość dwuchromianu w roztworze, wynosił 9. Polarymetr winien być sprawdzony odpowiednią rurką kontrolną. Szkiełka na rurce,

w której polaryzujemy roztwór cukru winny być swobodnie dociśnięte. Jako rezultat przyjmuje się średnią z 5-ciu odczytań i zaokrągla się do 0,1 %.

2. *Popiół:* Odważa się na wadze analitycznej ca. 3 *gr* cukru w zważonej miseczce kwarcowej, lub platynowej (średnicy 4 *cm*, wysokości 2 *cm*), dodaje 20 kropel stężonego, chemicznie czystego kwasu siarkowego (c. wł. 1,84) w ten sposób, aby cała odważona ilość cukru była w zetknięciu z kwasem i silnie się ogrzewa otulającym płomieniem gazowym, aż do skoksowania. Przekłada się następnie miseczkę do pieca elektrycznego, ogrzanego do 750°C i spopiela. Popiół winien być pulchny, biały, lub blado-różowy, bez czarnych punktów. Po ochłodzeniu w eksykatorze waży się na wadze analitycznej. Procent otrzymanego w ten sposób popiołu mnoży się przez 0,9 (Scheibler).

3. *Inwert:* Przedewszystkiem robi się próbę jakościową: 10 *gr* cukru, zważonego na miseczce nowosrebrnej, na wadze technicznej (dokładność 2,0 *mgr*) rozpuszcza się w 50 cm^3 gorącej wody destylowanej w erlenmeyerce (pojemność 300 cm^3), dodaje 50 cm^3 płynów Fehling'a (po 25 cm^3 każdego, zmieszanych w oddzielnem naczyniu), stawia na siatce z otworem o średnicy 6,5 *cm*, ogrzewa do zagotowania w ciągu 3 minut i gotuje 2 minuty. Po upływie tego czasu gotowania odstawia się płomień i natychmiast dodaje 100 cm^3 wody destylowanej o temp. pokojowej. Sączy się pod próżnią przez lejek Schott'a (3 G/4) i przemywa gorącą wodą. Lejek z odsączonym osadem Cu_2O przenosi się na inną czystą kolbę ssawkową, rozpuszcza Cu_2O na lejku w ogrzanym kwaśnym ałunie żelazowym, roztwór przesącza do kolbki ssawkowej, przemywa lejek i erlenmeyerkę gorącą wodą destylowaną. Po wymyciu erlenmeyerki wodą, spłókuje się ją ałunem w celu rozpuszczenia przywartego do szkła Cu_2O, roztwór ten dodaje się do głównej masy roztworu i miareczkuje się za pomocą $KMnO_4$ [miano 1 cm^3 = 10 *mgr* *Cu*] do pierwszej zmiany barwy.

O ile ilość cm^3 $KMnO_4$, zużytego na utlenienie, nie przekracza 4,5 cm^3, to przyjmuje się że cukier inwertu nie zawiera. O ile zaś ilość cm^3 $KMnO_4$ jest większa od 4,5 cm^3, oznaczenie inwertu prowadzi się ilościowo w sposób następujący:

Odważa się 44 *gr* cukru, spłókuje gorącą wodą dest. do kolby miarowej na 100 cm^3, rozpuszcza dokładnie, dodaje 1 cm^3 zasadowego octanu ołowiu, chłodzi do temp. 20°C, dopełnia wodą do kreski 100, skłóca, pozostawia 10 minut w spokoju i sączy, wylewając na sączek całą zawartość kolby. Z klarownego przesączu odbiera się pipetą 50 cm^3 = 22 *gr* pierw. cukru, przenosi do kolby na 110 cm^3, dodaje 1 kroplę fenoloftaleiny i dolewa kroplami roztworu węglanu sodowego (30%-ego) do słabo różowego zabarwienia, dopełnia się wodą dest. o temp. pokojowej do kreski 110, skłóca, pozostawia 10 minut w spokoju i sączy. 50 cm^3 klarownego przesączu (= = 10 *gr* pierw. cukru) odbiera się pipetą, wlewa do erlenmeyerki na 250 cm^3 i w dalszym ciągu postępuje, jak wyżej podano przy jakościowem badaniu. Procent inwertu w badanym cukrze odnajduje się z tablicy Herzfeld'a dla 10 *gr* cukru. W przypadku, gdy procent inwertu jest większy od 2%, odbiera się z reszty przesączu 25 cm^3 = 5 *gr* pierw. cukru, dodaje 25 cm^3 wody dest. i postępuje jak wyżej, posiłkując się tablicą Baumann'a, dla 5 *gr* cukru.

4. *Odczyn:* 5—10 *gr* cukru (bez ważenia) wkłada się czystą, suchą łyżeczką do parowniczki porcelanowej średn. 7 *cm* i zalewa zimną wodą, zawierającą fenoloftaleinę, zobojętnioną na fenoloftaleinę. W przypadku ukazania się czerwonego, lub nieznikniecia różowego zabarwienia — cukier

TABLICA I.

Signum cukrowni	Ilość próbek	Polaryzacja	Niecukry ogółem	Wilgoć	Popiół	Spółczynnik organiczny	Rendement	Czystość Q
Nr. 1	101	94,737%	3,045%	2,218%	1,1433%	1,6633	89,021	96,885
Nr. 2	186	94,833%	3,162%	2,005%	1,0056%	2,144	89,805	96 773
Nr. 3	77	95,225%	2,771%	2,004%	0,9864%	1,809	90,293	97,172
Nr. 4	106	95,556%	2,805%	1,639%	0,9474%	1,961	90 819	97,148
Nr. 5	40	95,295%	2,885%	1,820%	0,8893%	2,244	90,849	97,061
Nr. 6	81	95,527%	2,682%	1,791%	0,9254%	1 898	90,900	97 269
Nr. 7	251	95,393%	2,700%	1,907%	0,8683%	2 109	91,052	97,247
Nr. 8	49	95,592%	2,735%	1,673%	0,8929%	2 063	91,128	97,218
Nr. 9	74	95,735%	2,557%	1,708%	0,9029%	1,832	91,221	97 398
Nr. 10	79	95,691%	2,544%	1,765%	0,8552%	1,974	91,415	97 410
Nr. 11	83	95,820%	2,501%	1,679%	0,8630%	1,898	91 505	97,456
Nr. 12	15	95,973%	2,534%	1,493%	0,8307%	2,050	91,820	97,427
Nr. 13	21	95,872%	2,271%	1,857%	0,7138%	2,181	92 303	97,686
Nr. 14	6	96,117%	2,300%	1,583%	0,7550%	2,046	92 342	97,663
Nr. 15	56	96,243%	2.209%	1,548%	0,7655%	1 886	92,416	97,756
Nr. 16	46	96,500%	2,202%	1,298%	0,6867%	2,207	93,067	97 769
Nr. 17	52	96,702%	1,985%	1,313%	0,6983%	1 843	93,211	97 988
Nr. 18	61	96,739%	2,043%	1,218%	0,6824%	1,994	93,327	97,932
Średnie (geometryczne)	1384	95,542%	2,674%	1,784%	0,8970%	1 981	91,057	97,277

TABLICA II.

Signum cukrowni	Ilość cukrów			Ilość cukrów z inwertem
	alkalicznych	obojętnych	kwaśnych	
	na fenoloftaleinę			
Nr. 1	101	—	—	—
Nr. 2	184	—	2	2
Nr. 3	77	—	—	—
Nr. 4	106	—	—	—
Nr. 5	27	7	6	—
Nr. 6	59	21	1	—
Nr. 7	196	44	11	1
Nr. 8	49	—	—	—
Nr. 9	61	12	1	—
Nr. 10	77	—	2	1
Nr. 11	82	1	—	—
Nr. 12	15	—	—	—
Nr. 13	4	6	11	3
Nr. 14	—	—	6	3
Nr. 15	21	2	3	—
Nr. 16	45	—	1	—
Nr. 17	52	—	—	—
Nr. 18	61	—	—	—
Razem	1247	93	44	10

jest alkaliczny. W razie braku zabarwienia (cukier obojętny, lub kwaśny) bada się wskaźnikami, używanymi przy oznaczaniu *pH*.

5. *Wilgoć*. Ok. 5 *gr* cukru, odważonego na wadze analitycznej, w zważonem naczynku wagowem suszy się 3 godziny w 105°C w suszarce próżniowej. Po ochłodzeniu w eksykatorze waży się. Z różnicy wag wylicza się % wilgoci.

Przepisy na stosowane odczynniki oraz odpowiednie tablice podane są w książce „Przepisy do kontroli fabrykacji w cukrowniach i rafinerjach. Warszawa 1926".

W tablicach Nr. I, II i III zestawione są anonimowo średnie wyniki badania cukrów poszczególnych cukrowni, oraz krótka ogólna charakterystyka badanych cukrów surowych.

TABLICA III.

Nr. 1.	Cukier	o drobnem ziarnie, mętny po rozpuszczeniu, bardzo silnie alkaliczny.
Nr. 2.	„	gruby, bardzo lepki (sklejający się), silnie alkaliczny.
Nr. 3.	„	drobny, klarowny po rozpuszczeniu, silnie alkaliczny.
Nr. 4.	„	średniej grubości, mętny po rozpuszczeniu, bardzo silnie alkaliczny.
Nr. 5.	„	drobny, o słabej alkaliczności, nieraz trudnej do ustalenia.
Nr. 6.	„	o rozmaitem ziarnie, słabej alkaliczności (zanikającej), zapachu nieprzyjemnym.
Nr. 7.	„	średni, o różnem zabarwieniu i słabej alkal. zanikającej w później nadsyłanych próbach.
Nr. 8.	„	drobny, ładny, o słabej alkaliczności.
Nr. 9.	„	o rozmaitem ziarnie z zanikającą alkalicznością.
Nr. 10.	„	„ „ alkaliczny.
Nr. 11.	„	gruby, ładny, alkaliczność słaba — zanikająca.
Nr. 12.	„	drobny, ładny, słabo alkaliczny.
Nr. 13.	„	drobny, jasny o b. słabej alkaliczności lub poniżej alkaliczności fenoloftaleinowej.
Nr. 14.	„	drobny, o kolorze brudnym, odczyn kwaśny na fenoloftaleinę.
Nr. 15.	„	o bardzo grubem ziarnie, bardzo lepki (sklejający się), alkaliczny.
Nr. 16.	„	ładny, o różnem ziarnie, słabo alkaliczny, suchy.
Nr. 17.	„	bardzo ładny, ziarno różne, wyraźnie alkaliczny, suchy.
Nr. 18.	„	jasny, różne ziarno, słabo alkaliczny, suchy.

STRESZCZENIE.

Autor podaje metody stosowane przy badaniu cukrów surowych oraz tablice zawierające średnie wyniki badania 1384 prób cukrów surowych.

J. ZALESKI, Ingénieur.

Analyses des sucres bruts.

Résumé.

L'auteur précise les méthodes d'analyse des sucres bruts et présente des tableaux, contenant les analyses moyennes de 1384 sucres bruts.

XVII.

Inż. W. REICHER.

Sprawozdanie działu analitycznego C. L. C.

Sprawozdanie obejmuje okres czasu od 1 października 1931 r. do 1 października 1933 r., t. j. 2 lata — 1931/32 i 1932/33.

Ilościowe zestawienie analiz zamieszczone jest w tablicy I.

TABLICA I.

	Dla cukrowni i instytucyj cukrowniczych		Dla firm postronnych		Razem	
	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń
w r. 1931/32 wykonano	208	1227	76	388	284	1615
w r. 1932/33 wykonano	190	1269	130	790	320	2059

W tablicy II podane jest zestawienie analiz za okres sprawozdawczy z wyszczególnieniem analiz według rodzajów.

Dane zamieszczonych tablic wskazują na pewien spadek liczby analiz w porównaniu z ostatnim rokiem poprzedniego okresu sprawozdawczego. Wyraźne zmniejszenie się ogólnej liczby analiz wykazuje r. 1931/32; w roku 1932/33 następuje pewien wzrost i liczba ta znajduje się mniej więcej na poziomie roku 1930/31. Liczba analiz, wykonanych dla cukrowni, uległa nieznacznej jedynie zmianie, natomiast wykonano w r. 1931/32 znacznie mniej analiz dla firm postronnych, lecz w r. 1932/33 liczba analiz tych prawie dwukrotnie wzrosła.

Rozpatrując liczby analiz według rodzajów, należy zanotować w porównaniu z r. 1930/31 dalszy spadek analiz melasów, oraz — szczególnie w r. 1932/33 — nasion buraczanych; ten ostatni spadek wiąże się oczywiście ze sprawą zmniejszenia obszarów plantacyj.

Przy tej tendencji ogólnej do zmniejszania się liczby analiz, nadsyłanych przez cukrownie, mającej swą przyczynę w ogólnym kryzysie

i dążności do oszczędzania na wszystkiem, należy zwrócić uwagę na fakt, że *liczba analiz węgla*, wykonanych dla cukrowni w okresie sprawozdawczym uległa *dalszemu zwiększeniu* w porównaniu z okresami poprzedniemi i w r. 1932/33 osiągnęła maksimum. Zestawienie liczby analiz węgla, wykonanych dla cukrowni w 3-ch ostatnich okresach sprawozdawczych zawiera tablica III.

TABLICA II.

Zestawienie analiz z lat 1931/32 i 1932/33, wyszczególnionych w/g rodzajów, z podziałem na analizy, wykonywane dla cukrowni i firm postronnych.

Rodzaj materjału analizowanego	1931/32						1932/33					
	Cukrownicze		Obce		Razem		Cukrownicze		Obce		Razem	
	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń
Melasy, cukry, cukrzyce	33	97	10	22	43	119	11	45	4	14	15	59
Buraki, wysłodki . .	3	5	—	—	3	5	—	—	—	—	—	—
Materjały opałowe . .	94	458	32	135	126	593	114	525	56	224	170	749
Nasiona buraczane .	39	468	—	—	39	468	20	240	—	—	20	240
Nawozy sztuczne . .	3	5	1	1	4	6	2	3	—	—	2	3
Smary, tłuszcze . . .	1	1	9	45	10	46	5	29	9	43	14	72
Wody	—	—	1	16	1	16	15	256	—	—	15	256
Wapniaki, wapna, cegły ogniotrwałe . .	—	—	3	20	3	20	5	17	6	34	11	51
Osady, popioły, żuzle	17	121	3	11	20	132	2	16	3	12	5	28
Worki, tkaniny . . .	3	30	5	50	8	80	12	120	42	408	54	528
Węgle aktywowane, kostne	1	15	4	53	5	68	—	—	2	30	2	30
Metale	—	—	1	5	1	5	—	—	4	23	4	23
Różne	14	27	7	30	21	57	4	18	4	12	8	30
Razem	208	1227	76	388	284	1615	190	1269	130	800	320	2069

TABLICA III.

W latach	1924/25	1925/26	1926/27	1927/28	1928/29	1929/30	1930/31	1931/32	1932/33
Liczba analiz węgla wykonanych dla cukrowni	48	64	77	46	95	87	86	94	114

To zwiększenie się liczby analiz węgla, wykonanych dla cukrowni, świadczy o dalszym wzroście zainteresowania do spraw gospodarki cieplnej i o dążności do jak najekonomiczniejszej produkcji.

Zwyczajem lat poprzednich podajemy w tablicy IV poszczególne *wyniki analiz węgla*, ułożone według kopalń na podstawie danych, otrzymywanych przez firmy nadsyłające węgle do badania. Z posiadanych 296 analiz podajemy 134 analizy, gdyż nie wszystkie jeszcze cukrownie jak i firmy postronne podają nam przy nadsyłaniu prób pochodzenie węgla. Jednakże sprawa ta wykazuje postęp w porównaniu z poprzednim okresem sprawozdawczym, kiedy to na 456 analiz prób węgla, tylko 100 prób było wiadomego pochodzenia. Raz jeszcze zwracamy się z prośbą do Dyrekcyj

TABLICA IV

Zestawienie wyników badania węgli kamiennych.

Rok	KOPALNIA	Gatunek	% wilgoci	% popiołu w pierwotnym	% popiołu w suchym	Ciepło spalania (Wartość górna) w pierwotnym	Ciepło spalania (Wartość górna) w suchym	Wartość opałowa (Wartość dolna) w pierwotnym	Wartość opałowa (Wartość dolna) w suchym
1933	Aleksander	—	5,43	13,66	14,44	6192	6548	5962	6340
1932	Bielszowice	—	2,73	7,76	7,98	7325	7530	7091	7306
,,	,,	—	3,85	3,65	3,80	7621	7926	7372	7693
,,	,,	groszek II	6,02	6,77	7,20	7200	7661	6953	7435
,,	,,	—	3,56	2,78	2,88	7707	7992	7459	7756
,,	Blücher	grysik	6,63	9,31	9,97	6562	7028	6319	6809
,,	,,	grysik	5,74	12,76	13,54	6332	6718	6100	6508
,,	,,	grysik	6,04	5,76	6,13	6936	7382	6686	7154
,,	,,	grysik	6,35	6,41	6,84	6888	7355	6624	7129
1933	Böer	—	9,79	9,66	10,71	6056	6713	5800	6496
1932	Brade	—	5,90	12,55	13,34	6357	6756	6123	6546
,,	,,	grysik pł.	6,41	12,61	13,49	6518	6964	6282	6754
1933	Czeladź	—	9,04	10,56	11,54	6112	6719	5862	6504
1932	Donnersmark	grysik	5,27	10,23	10,80	6616	6984	6378	6768
1933	,,	—	12,71	10,45	11,97	5809	6655	5547	6441
1932	Emanuel	groszek III	6,21	10,39	11,08	6385	6808	6146	6592
,,	,,	grysik	9,09	11,73	12,90	6242	6866	5995	6655
,,	,,	miał	13,50	15,74	18,20	5368	6227	5132	6028
,,	Eminencja	groszek II	3,99	7,77	8,10	7091	7386	6853	7162
1933	,,	drobny	4,50	11,67	12,22	6700	7016	6469	6802
1932	Emma	groszek II	5,99	3,90	4,15	7497	7975	7242	7742
,,	,,	groszek II	6,20	4,80	5,12	7354	7840	7102	7609
,,	,,	groszek II	6,31	6,45	6,88	7149	7631	6899	7405
1933	,,	groszek II	2,80	5,57	5,73	7554	7772	7314	7542
1932	Ferdynand	groszek	6,49	6,99	7,48	6764	7234	6515	7009
,,	Flora	kostka	14,44	5,17	6,04	6310	7375	6027	7147
,,	,,	miał	17,50	12,47	15,11	5395	6540	5120	6333
,,	Gotthard	groszek	4,72	5,02	5,27	7299	7661	7050	7431
,,	,,	grysik	3,25	5,17	5,34	7426	7676	7183	7446
,,	,,	groszek	4,22	5,35	5,59	7334	7657	7090	7427
1933	,,	—	3,76	5,07	5,27	7366	7654	7122	7424
,,	,,	groszek II	3,70	5,41	5,62	7327	7608	7085	7378
1932	Gotthard + Lithandra + Paweł (mieszane)	groszek II	6,59	6,55	7,01	7129	7632	6879	7406
,,	Grodziec I	—	11,74	6,04	6,84	6290	7127	6021	6876
1932	Hohenlohe	grysik	4,13	12,84	13,39	6579	6862	6353	6652
,,	,,	grysik	6,79	6,65	7,13	6843	7341	6591	7115
,,	,,	grysik	4,72	8,16	8,56	6949	7293	6709	7071
,,	,,	grysik	4,46	9,65	10,10	6949	7273	6713	7054
,,	,,	grysik	5,13	6,77	7,14	7055	7436	6811	7210
,,	,,	grysik	4,78	7,45	7,82	7105	7462	6863	7238
1932	Hoym	groszek	4,64	7,90	8,28	7033	7375	6793	7153
,,	,,	grysik	3,51	11,32	11,73	6832	7081	6604	6866

Rok	KOPALNIA	Gatunek	% wilgoci	% popiołu w		Ciepło spalania (wartość górna) w		Wartość opałowa (wartość dolna) w	
				pierwotnym	suchym	pierwotnym	suchym	pierwotnym	suchym
,,	,,	grysik	8,83	10,59	11,62	6464	7090	6214	6875
,,	,,	grysik	3,78	14,22	14,78	6584	6843	6361	6636
,,	,,	grysik	3,92	11,12	11,57	6853	7133	6622	6918
,,	,,	grysik	3,64	14,30	14,84	6574	6822	6354	6615
,,	,,	groszek	3,86	7,64	7,95	7159	7444	6918	7228
1933	,,	—	3,86	8,50	8,84	7064	7348	6827	7127
,,	,,	grysik	3,85	13,16	13,59	6687	6955	6461	6745
,,	,,	groszek	3,80	4,92	5,11	7366	7657	7121	7426
,,	,,	groszek	2,97	5,99	6,17	7406	7633	7167	7405
1932	Jowisz	groszek	11,74	5,05	5,72	6372	7220	6100	6990
,,	Kramsta	drobny I	5,46	11,10	11,74	6637	7020	6401	6805
,,	,,	groszek	4,17	7,07	7,38	7113	7423	6873	7198
,,	,,	drobny	4,86	11,48	12,07	6642	6981	6409	6767
,,	,,	drobny I	4,94	5,86	6,17	7133	7504	6887	7276
,,	,,	orzech Ib	4,95	6,61	6,95	7068	7436	6823	7210
,,	,,	orzech Ib	4,52	5,69	5,96	7195	7536	6949	7308
1933	,,	—	4,79	12,90	13,55	6615	6948	6386	6738
1932	Król	grysik	5,45	4,76	5,04	7179	7593	6928	7362
,,	,,	groszek I	5,85	5,02	5,33	7039	7476	6787	7246
,,	,,	—	4,26	9,49	9,91	6884	7190	6648	6971
,,	,, (Pole Wsch. i Zach.)	—	6,45	4,13	4,42	7055	7541	6799	7309
	,,	orzech I	5,28	6,58	6,95	7076	7470	6829	7244
,,	,,	orzech II	5,10	5,76	6,07	7196	7583	6950	7355
,,	,, (Pole Zach.)	pospółka	7,61	7,63	8,26	6848	7412	6596	7190
,,	,, (Pole Wsch. i Zach.)	groszek II	8,17	9,82	10,69	6526	7107	6279	6890
,,	,,	groszek II	6,76	3,52	3,78	7194	7716	6935	7483
,,	,,	groszek I	6,27	4,09	4,36	7097	7572	6841	7340
1933	,, (Pole Wsch.)	miał	8,49	7,85	8,58	6702	7324	6448	7102
,,	,,	groszek I	4,53	5,68	5,95	7272	7617	7026	7389
,,	,, (Pole Wsch.)	—	5,48	4,95	5,24	7114	7526	6864	7295
,,	,,	drobny II	4,25	5,68	5,93	7265	7587	7020	7359
,,	,,	—	4,91	4,49	4,72	7203	7575	6953	7343
1933	Lithandra	groszek III	3,23	4,19	4,33	7623	7877	7379	7645
,,	,,	groszek	3,27	5,87	6,07	7413	7664	7172	7436
,,	,,	—	3,26	6,01	6,21	7431	7681	7190	7453
1932	Maks	groszek	6,61	7,83	8,38	6670	7142	6423	6920
,,	,,	groszek	6,56	4,89	5,23	6949	7437	6695	7206
,,	,,	orzech Ib	4,80	11,26	11,83	6673	7009	6439	6795
,,	,,	groszek	7,05	8,50	9,14	6567	7065	6320	6844
1933	,,	—	7,03	7,85	8,44	6637	7139	6388	6917
1932	Mars	—	14,58	3,49	4,08	6424	7521	6138	7288
,,	Matylda	groszek	3,07	9,70	10,01	7152	7379	6921	7160
,,	,,	drobny I	2,82	7,66	7,88	7297	7509	7062	7285
,,	,,	groszek I	3,16	7,10	7,33	7388	7629	7151	7404
,,	,,	drobny	3,29	5,25	5,43	7501	7756	7258	7526

Rok	KOPALNIA	Gatunek	% wilgoci	% popiołu w		Ciepło spalania (wartość górna) w		Wartość opałowa (wartość dolna) w	
				pierwotnym	suchym	pierwotnym	suchym	pierwotnym	suchym
,,	,,	—	3,17	6,84	7,06	7264	7502	7026	7276
,,	,,	—	3,33	6,65	6,88	7347	7600	7107	7374
,,	Menzel	—	4,86	7,24	7,61	7054	7414	6810	7189
,,	,,	—	5,22	7,78	8,21	6995	7380	6754	7156
1931	Mysłowice	groszek	11,05	3,02	3,40	6715	7549	6440	7313
1932	,,	groszek III	8,31	6,15	6,71	6555	7149	6295	6922
1933	,,	groszek	7,90	5,65	6,14	6709	7284	6451	7056
1932	Niemcy	groszek I	3,01	8,94	9,22	7238	7463	7006	7242
,,	,,	—	2,89	11,00	11,33	6972	7179	6745	6964
1933	Paweł	—	5,46	6,75	7,14	7094	7504	6848	7278
1932	Pokój	—	3,08	13,17	13,59	6876	7095	6654	6885
,,	Radzionków	grysik	7,99	7,31	7,95	6478	7041	6225	6817
1933	Reden	—	10,86	6,41	7,19	6192	6946	5926	6720
,,	Renard	—	10,14	4,04	4,50	6517	7252	6248	7020
1932	Richter	groszek III	7,95	7,55	8,20	6529	7093	6276	6869
1933	,,	—	8,82	3,26	3,58	6846	7508	6579	7274
1932	Römer	groszek II	6,98	8,13	8,74	6942	7463	6693	7241
,,	,,	groszek II	6,43	5,68	6,07	7138	7629	6885	7401
,,	,,	—	10,31	7,88	8,79	6604	7363	6343	7142
,,	,,	groszek I	3,53	7,52	7,80	7208	7472	6971	7248
,,	,,	groszek I	3,62	7,59	7,88	7237	7509	7000	7285
,,	,,	groszek II	7,54	5,63	6,09	7036	7610	6780	7382
1933	,,	grysik	3,20	5,41	5,59	7457	7704	7217	7474
,,	,,	—	4,02	5,76	6,00	7300	7606	7057	7378
,,	,,	groszek I	3,51	7,05	7,31	7213	7475	6975	7250
,,	,,	groszek II	3,89	7,54	7,84	7218	7510	6979	7286
,,	,,	groszek II	3,53	7,84	8,13	7138	7399	6902	7175
1932	Śląsk	groszek I	3,47	9,54	9,88	7039	7292	6807	7073
,,	,,	pospółka	6,35	3,29	3,51	7374	7874	7115	7640
,,	,,	orzech Ib	4,50	3,88	4,06	7493	7846	7244	7613
,,	,,	orzech Ib	4,13	7,58	7,91	7150	7458	6911	7234
,,	,,	orzech Ib	3,32	6,19	6,40	7359	7612	7118	7385
,,	,,	—	4,10	3,67	3,83	7469	7788	7220	7555
,,	Wolfgang	grysik	2,66	15,88	16,31	6683	6866	6470	6663
,,	,,	grysik	2,77	13,64	14,03	6813	7007	6593	6798
,,	,,	grysik	3,32	14,49	14,99	6676	6905	6456	6698
,,	Wolfgang-Wawel (mieszane)	pospółka	4,98	16,31	17,17	6402	6738	6181	6536
,,	,,	groszek II	3,76	14,25	14,81	6696	6958	6474	6751
1933	Wilhelm	—	9,17	7,77	8,55	6462	7114	6206	6892
,,	,,	—	3,87	7,00	7,28	7254	7546	7014	7321
1932	Wujek	orzech Ib	4,48	7,11	7,44	7064	7395	6822	7170
,,	,,	—	5,12	11,31	11,92	6670	7030	6437	6816
1933	,,	—	6,55	9,52	10,19	6705	7175	6462	6956
,,	,,	—	5,12	11,95	12,59	6626	6984	6394	6771
,,	,,	drobny	4,56	5,37	5,63	7205	7549	6959	7319
,,	,,	grysik	4,55	5,80	6,08	7181	7523	6937	7295
,,	,,	orzech I	4,61	2,27	2,38	7541	7905	7288	7668

cukrowni o *podawania pochodzenia* (kopalni, szybu) i *gatunku* badanych przez nas *prób węgla*, dzięki czemu można będzie wzbogacić pożyteczny materjał statystyczny, dotyczący węgla.

W tablicy V zamieszczone są wyniki badania 54 prób *nasion buraczanych*. Tablica VI podaje ogólne średnie dla nasion buraczanych z poszczególnych lat.

TABLICA V.

Zestawienie wyników badania nasion buraczanych.

Nr. kolejny próby	Rok	Ilość kłębków w 1 gr. nasienia	Wilgoć %	Czystość	Na 100 kłębków wykiełkowało kłębków		Ilość kiełków ze 100 kłębków		Ilość kiełków z 1 gr. kłębków	
					po 6 dniach	po 14 dniach	po 6 dniach	po 14 dniach	po 6 dniach	po 14 dniach
1	1932	49	—	97,5	85	91	151	162	74	79
2	,,	43	13,66	99,2	83	85	159	164	68	71
3	,,	44	14,93	99,3	81	83	161	167	71	73
4	,,	49	14,48	99,0	81	83	153	158	75	77
5	,,	45	14,68	99,5	76	77	155	164	70	74
6	,,	38	14,14	99,8	92	93	185	189	70	72
7	,,	52	15,33	99,6	77	79	133	137	69	71
8	,,	54	14,95	99,5	74	79	123	127	66	67
9	,,	60	15,09	99,7	65	73	116	126	70	76
10	,,	42	—	99,8	92	92	203	204	85	86
11	,,	37	—	99,6	88	89	206	210	76	78
12	,,	53	—	99,2	65	70	121	135	64	72
13	,,	49	—	99,3	80	81	158	165	77	81
14	,,	55	13,57	97,7	67	70	115	119	63	65
15	,,	51	13,88	97,7	72	75	124	133	63	68
16	,,	54	14,29	97,2	65	71	124	134	67	72
17	,,	53	13,90	94,8	72	78	115	123	61	65
18	,,	46	14,61	98,5	78	82	142	147	65	68
19	,,	41	16,05	98,5	85	86	192	195	79	80
20	,,	58	15,57	99,0	94	96	177	181	103	105
21	,,	49	15,45	99,0	92	94	178	182	87	89
22	,,	50	14,96	99,1	81	85	148	154	74	77
23	,,	46	8,66	99,2	84	86	159	166	73	76
24	,,	48	15,67	99,2	87	90	169	176	81	84
25	,,	50	13,76	97,8	97	98	196	201	98	101
26	,,	52	15,60	96,0	91	94	201	205	105	107
27	,,	59	14,45	99,5	73	76	126	137	74	81
28	,,	54	13,36	97,4	94	95	190	195	103	105
29	,,	47	13,21	99,2	94	95	230	236	108	111
30	,,	49	9,78	99,4	75	77	132	136	65	67
31	,,	41	12,45	99,7	82	85	163	167	67	68
32	,,	53	13,22	98,8	94	95	215	221	114	117
33	,,	55	13,68	98,6	81	85	147	153	81	84
34	,,	57	14,77	98,3	82	84	144	148	82	84
35	,,	49	14,62	99,1	87	89	155	159	76	78
36	1933	50	—	99,1	77	79	166	191	83	86

Nr. kolejny próby	Rok	Ilość kłębków w 1 gr. nasienia	Wilgoć %	Czystość	Na 100 kłębków wykiełkowało kłębków po 6 dniach	po 14 dniach	Ilość kiełków na 100 kłębków po 6 dniach	po 14 dniach	Ilość kiełków z 1 gr. kłębków po 6 dniach	po 14 dniach
37	,,	52	—	98,0	56	71	99	118	51	61
38	,,	50	14,85	99,2	77	87	144	158	72	79
39	,,	43	15,26	98,9	90	93	191	196	82	84
40	,,	46	14,87	99,1	84	87	144	153	66	70
41	,,	56	11,53	98,1	68	71	120	125	67	70
42	,,	64	13,53	97,4	72	82	124	134	79	86
43	,,	49	13,65	96,5	88	90	178	181	87	89
44	,,	49	13,84	98,6	77	85	165	178	81	87
45	,,	52	13,56	96,8	80	84	154	162	80	84
46	,,	47	12,99	99,3	86	89	155	160	73	75
47	,,	40	14,18	99,6	93	94	208	216	83	86
48	,,	47	13,77	99,4	77	83	158	169	74	79
49	,,	44	14,08	99,5	87	90	179	189	79	83
50	,,	48	13,01	98,8	80	82	151	159	72	76
51	,,	46	12,23	98,2	79	81	160	164	74	75
52	,,	55	12,88	98,7	92	93	148	150	81	83
53	,,	50	11,70	99,0	90	92	163	169	82	85
54	,,	42	9,21	97,6	89	92	182	192	76	81

TABLICA VI.

Średnie z wyników badania nasion buraczanych

Rok	Ilość kłębków w 1 gr. nasienia	Na 100 kłębków wykiełkowało kłębków po 6 dniach	po 14 dniach	Ilość kiełków ze 100 kłębków po 6 dniach	po 14 dniach	Ilość kiełków na 1 gr. kłębków po 6 dniach	po 14 dniach
1931	47	81	84	156	173	73	81
1932	49	82	85	159	165	78	81
1933	49	81	86	157	167	77	82

Stosunkowo szczupły, posiadany przez nas, materjał dotyczący nasion nie pozwala na wysuwanie bardziej szczegółowych wniosków; można jedynie ogólnie stwierdzić, że jakość nasienia buraczanego pod względem energji kiełkowania utrzymała się na poziomie lat poprzednich.

W tablicy VII podane są wyniki analizy 6 gatunków *kamienia wapiennego*, używanego przez cukrownie. Są to wszystko wapniaki wysokiego gatunku.

Tablica VIII zawiera wyniki badania 7-miu gatunków *koksu*. Oprócz zwykłych oznaczeń, wykonano dla koksów tych oznaczenia porowatości i palności. Badanie to wykonano dla jednej z cukrowni w celu wybrania odpowiedniego gatunku koksu do prowadzenia pieca wapiennego, gdyż jeden z tych gatunków nastręczał dużo trudności przy prowadzeniu pieca.

TABLICA VII.

Zestawienie analiz kamieni wapiennych.

Pochodzenie kamienia wapiennego	Wyniki analizy							Z wyliczenia		
	% CaO	% MgO	% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$	% SiO_2	% CO_2	% SO_3	% Wilg.	% $CaCO_3$	% $MgCO_3$	% $CaSO_4$
Polskie Zakłady Wapienne „Wapno Opoczyńskie“	53,07	0,37	0,37	0,71	42,06	0,11	3,18	94,64	0,78	0,19
Kamieniołomy „Czarnów, Slichowice, Grobinów“	54,86	0,41	0,22	0,98	43,48	0,03	—	97,87	0,86	0,05
Kamieniołomy „Wolica“	55,20	0,46	0,07	0,31	43,72	0,07	0,10	98,36	0,97	0,12
Kamieniolomy „Kadzielnia“	54,70	0,42	0,27	1,00	43,38	ślady	0,16	97,62	0,88	ślady
Kamieniołomy „Belkowa-Sitkówka“	55,60	0,21	0,08	0,15	43,86	ślady	—	99,23	0,44	ślady
Kamień wap. dla cukrowni „U“	54,83	0,28	0,08	0,40	43,33	0,04	1,00	97,83	0,58	0,07

TABLICA VIII.

Zestawienie analiz koksów

Pochodzenie koksu	„D“	„Karwiński“	„E“	„W“	„P“	„G“	„K“
Wilgoć w %	1,09	1,19	0,50	0,40	0,14	0,08	0,13
Popiół w %	9,81	11,70	9,47	9,30	9,41	7,45	14,04
Ciepło spalania (wartość górna) w kalorjach	7098	6936	7209	7266	7323	7465	6917
Wartość opałowa (wartość dolna) w kalorjach	7043	6882	7157	7216	7273	7415	6870
Pozorny ciężar właściwy	0,870	1,073	0,997	0,963	0,990	1,051	1,120
Rzeczywisty ciężar właściwy	1,761	1,812	1,738	1,714	1,701	1,725	1,678
Porowatość	50,6	40,8	42,6	43,8	41,8	39,1	33,3
Palność w 650^0 metodą Hoffmana	29,2	39,8	50,8	42,1	35,5	32,2	24,6

Z pośród zbadanych koksów, poza „Karwińskim", posiadającym specjalne własności, za odpowiednie uznać należy koksy „E" i „W", które, przy niedużej zawartości popiołu, wysokiej wartości opałowej i dużej porowatości, mają najwyższą palność; za najmniej odpowiednie uznać należy koksy „D" i „K". Te wszystkie dane nie wyczerpują jeszcze całkowitej charakterystyki koksów; stopień przepuszczalności koksów dla gazów, jak wykazały najnowsze badania, jest jedną z najbardziej charakterystycznych cech koksu, która decydować może o przydatności koksu dla celów hutniczych. Taką wysoką przepuszczalność dla gazów posiada znany koks „Karwiński", stosowany powszechnie w hutnictwie.

W początkach roku 1932 wykonano badanie 4-ch prób *miodu*, pobranych w różnych sklepach w Warszawie. Badanie to miało na celu stwierdzenie, czy miody sprzedażne zawierają cukier (sacharozę). Tablica IX zawiera dane polaryzacyj bezpośredniej i inwersyjnej wspomnianych prób miodu.

TABLICA IX.

	Miód I	Miód II	Miód III	Miód IV
Polaryzacja bezpośrednia . .	— 14,3	— 7,6	— 19,8	— 30,8
Polaryzacja inwersyjna . . .	— 16,2	— 7,2	— 19,4	— 29,6

Drobne różnice między polaryzacją bezpośrednią i inwersyjną wskazują na to, iż miody zbadane nie zawierały sacharozy w postaci niezinwertowanej.

W związku ze sprawą stosowania *worków lnianych* do ładowania cukru, wykonano w C. L. C. w ciągu okresu sprawozdawczego badania wytrzymałości 64 prób worków lnianych i jutowo-lnianych dla Związków Cukrowniczych (bezpłatnie) i zainteresowanych firm. Pierwsze partje worków nadsyłanych do badania miały charakter próbny; fabryki worków, prawdopodobnie przystosowywały się do nowej produkcji i pierwsze próby worków lnianych często odbiegały znacznie od norm przyjętych dla worków jutowych. Jakość worków lnianych stopniowo ulegała poprawie tak, że ostatnio już próby worków tych pod względem wytrzymałości dorównywały workom jutowym, używanym przez cukrownie.

Z badań o charakterze specjalnym opisać należy następujące:

I. W jednej z cukrowni w komorze parowej II działu wyparki, ogrzewanego oparami z działu I-go, część zniszczonych rurek mosiężnych zastąpiono rurkami stalowemi. Po kampanji okazało się, że znaczna część *rurek stalowych uległa korozji* w dolnej części, a na dnie komory parowej znaleziono dużą ilość osadu. W tablicy X podane są wyniki badania osadu tego.

TABLICA X.

Substancyj organicznych wyekstrahowanych eterem	1,04%
Tlenku miedzi *CuO*	43,82%
Tlenku cynku *ZnO*	23,33%

Tlenku żelaza Fe_2O_3	14,20%
Tlenku wapnia CaO	0,69%
Tlenku magnezu MgO.	0,26%
Bezw. kw. siarkowego SO_3	2,88%
Bezw. kw. siarkawego SO_2	1,54%
Wody chemicznie związanej H_2O	11,24%.

Opisanemu przypadkowi poświęcony zostanie specjalny artykuł, w tem miejscu podamy tylko przyczyny, które mogłyby sprzyjać szybkiej korozji rurek stalowych, a więc:

a) na całem dnie komory parowej lub w pewnych jej częściach mogła zbierać się woda z pary skroplonej,
b) rurki komory parowej w części swej były mosiężne, w części stalowe, w skutek czego, zanurzone do wody mogły stwarzać różnicę potencjałów elektrycznych,
c) woda skroplona na dnie komory parowej mogła zawierać rozpuszczony CO_2, SO_2 ewentualnie $(NH_4)_2CO_3$, szczególnie wtedy, jeśli soki rzadkie były przesaturowywane i niedostatecznie przekipiane przed wejściem do wyparki.

W tych warunkach w komorze parowej mogły powstawać jakby ogniwa galwaniczne i okoliczności sprzyjające szybkiemu roztwarzaniu się żelaza. W celu uniknięcia tego zjawiska należałoby:

1) dbać o dokładne odprowadzanie skroplin z komory parowej,
2) dawać rurki z jednolitego materjału, albo stalowe, albo mosiężne,
3) nie przesaturowywać soków i dobrze je przekipiać przed wejściem do wyparki.

II. W tablicy XI podane są wyniki badania *narośli*, powstałych wewnątrz rury ssącej komunikacji zasilającej kotły parowe. Powstawaniu *narośli* tych towarzyszyło zjawisko *korozji* wspomnianej rury.

TABLICA XI.

Tlenku żelazowego Fe_2O_3	49,73%	Rdzy — 70,67%
Tlenku żelazawego FeO	14,68%	
Wody H_2O	6,26%	
Tlenku glinu Al_2O_3	0,06%	
Tlenku wapnia CaO	12,00%	
Tlenku magnezu MgO.	1,11%	
Krzemionki SiO_2	0,68%	
Bezw.kwasu węglowego CO_2	11,78%	
Ekstraktu eterowego (smaru) . . .	3,70%.	

Jak wykazuje analiza, zbadane narośla składają się przeważnie z rdzy z domieszką pewnej ilości węglanu wapnia.

III. Jedna z cukrowni nadesłała do zbadania próbę *farby ochronnej do kotłów* przeciwko kamieniowi kotłowemu. Farba ta, jak się okazało posiadała własności *trujące*, gdyż robotnicy malujący wnętrze kotła omdlewali. Badanie farby tej wykazało, że składa się ona z paku, rozpuszczonego w solventnafcie i ona to była tym szkodliwym składnikiem farby.

IV. Na zakończenie sprawozdania podajemy w tablicy XII wyniki analiz 3-ch prób *wody* studziennej, pochodzących z Poznańskiego. Wody te miały służyć bądź do zasilania fabryki, bądź też do picia. Wyniki badania bezwzględnie zdyskwalifikowały wody te; okazało się, że zawierają

one poza zwykłemi składnikami, duże ilości gipsu, chlorku sodowego a w jednym przypadku bardzo znaczne ilości azotanów. Zaznaczyć tu musimy, na zasadzie wielu wykonanych dotychczas w C. L. C. analiz, że wody z Poznańskiego bardzo często zawierają stosunkowo duże ilości chlorku sodowego i gipsu, pochodzące prawdopodobnie już z samych terenów. Natomiast znaczne ilości azotanów, szczególnie przy obecności pewnych ilości azotynów obok śladów amonjaku, świadczą o tem, że tereny, na których wywiercono studnie, musiały być przez dłuższe okresy czasu zanieczyszczane ściekami. Tego rodzaju wody do użytku wewnętrznego bezwzględnie się nie nadają. Wspomnieć też należy, że omawiane 3 próby wód miały wygląd bardzo niewinny, były klarowne i bezbarwne. Wszystko to świadczy o tem, jak bardzo ważnem jest badanie wód wprowadz nych do fabryki, czy używanych do picia, szczególnie wtedy, gdy mamy do czynienia z wodami, pochodzącemi z nowych źródeł.

TABLICA XII.

	Woda Nr. 1	Woda Nr. 2	Woda Nr. 3
Sucha pozostałość	1146,3 *mg/l*	1042,0 *mg/l*	3010,8 *mg/l*
Pozostałość po prażeniu	1019,5 ,,	920,0 ,,	2256,8 ,,
Strata przy prażeniu	126,8 ,,	122,0 ,,	754,0 ,,
Tlenek wapnia CaO	340,0 ,,	200,0 ,,	769,0 ,,
Tlenek magnesu MgO	58,7 ,,	107,4 ,,	146,0 ,,
Tlenki żelaza i glinu $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ . . .	15,0 ,,	1,0 ,,	ślady
Krzemionka SiO_2	13,1 ,,	9,1 ,,	21,5 ,,
CO_2 z kwaśnych węglanów CO_2	409,2 ,,	352,0 ,,	308,0 ,,
Bezw. kw. siarkowego SO_3	**202,2** ,,	**149,3** ,,	**456,8** ,,
Bezw. kw. azotowego N_2O_5	**66,5** ,,	**122,6** ,,	**599,4** ,,
Chlor z chlorków Cl'	**66,7** ,,	**38,6** ,,	**315,6** ,,
Sód z różnicy równoważników $Na^{\cdot}$ . . .	55,9 ,,	60,5 ,,	85,5 ,,
Utlenialność w *mg/l* $KMnO_4$	16,1 ,,	19,0 ,,	22,4 ,,
Amonjak	jest	jest	ślady
Azotyny	są	są	ślady
Azotany	są	są	są
Twardość ogólna w stopniach niemieckich	42,2°	35,0°	97,3°

Kończąc niniejsze sprawozdanie serdecznie dziękuję Panu Profesorowi K. Smoleńskiemu za rady i wskazówki, z których przy mej pracy zawsze korzystam.

STRESZCZENIE.

Autor, jako kierownik działu analitycznego C. L. C., podaje sprawozdanie z działalności tego działu w latach 1931/32 — 32/33. W tablicach I i II podane są zestawienia liczb analiz i oznaczeń analitycznych, z po-

działem ich na poszczególne rodzaje analizowanych materjałów; główne pozycje stanowią materjały opałowe, worki, nasiona buraczane, melasy i wody. W tablicy IV zestawione są wyniki analiz węgli kamiennych; w tablicach V i VI — badania nasion buraczanych; w tablicy VII — wapniaków; w tablicy VIII — koksów. Dalej przytoczone są wyniki ciekawszych analiz innych materjałów np. miodów, wód, osadów. Wreszcie omówiona jest sprawa badania wytrzymałości lnianych worków do ładowania cukru.

W. REICHER, Ingénieur.

Compte rendu de la Section Analytique du Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise.

Résumé.

En qualité de chef de la Section Analytique du Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise l'auteur présente un compte rendu de l'activité de cette section en 1931/32 et en 1932/33. Les Tableaux I et II comprennent les données sur le nombre des analyses et des déterminations analytiques qui avaient été effectuées; les données sont groupées selon les matières analysées. Les groupes les plus importants sont ceux des combustibles, des graines de betteraves, des sacs à sucre, des mélasses et des eaux. Le Tableau IV contient les analyses des houilles, les Tableaux V et VI — les résultats des essais des graines de betteraves, le Tableau VII — les analyses des calcaires, le Tableau VIII — les analyses des cokes. On communique ensuite les résultats des analyses de différentes autres matières: miels, eaux, dépôts. On examine la question de la détermination de la résistance des sacs de lin servant à l'ensachage du sucre.

[illegible] Tablica IV [illegible] Tablica VII — [illegible] Tablica VIII — [illegible]

W. [illegible]

Compte rendu de la Section Analytique du Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise.

Résumé.

En qualité de chef de la Section Analytique du Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise l'auteur présente un compte rendu de l'activité de cette section [illegible]. Les Tableaux I et II contiennent les données sur le nombre des analyses et des déterminations [illegible]. [illegible] sont groupées selon les produits analysés. Les groupes les plus [illegible] sont ceux des combustibles, des produits de [illegible]. Le Tableau IV contient [illegible], les Tableaux V et VI — les résultats des essais des [illegible], le Tableau VII — les analyses des [illegible], le Tableau VIII — les analyses des cokes. On communique ensuite les résultats des analyses de différentes autres matières [illegible]. On examine la question de la détermination de [illegible] de fin servant à l'industrie sucrière.

SPIS RZECZY.



TABLE DES MATIERES.



SPIS RYSUNKÓW.



LISTE DES FIGURES.

